ANNALEN
DER
PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 67
DER GANZEN REIHE 372. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT EINER FIGURENTAFEL

1922

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Anon 7d.
9.E.S.
525.

WITHDRAWN
from
COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 67.

Erstes Heft.

Seite

1. Edgar Meyer. Zur Deutung des Einflusses eines transversalen Magnetfeldes auf das Funkenpotential 1
2. Ludwig Bergmann. Messungen im Strahlungsfelde eines Hertzschen und eines Abrahamschen ungedämpften Erregers 13
3. Rudolf Suhrmann. Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt 43
4. Otto Oldenberg. Zur Feinstruktur der Balmerserie . . . 69
5. Imre Szolnoki. Die Anwendung des Eötvöseffekts im bewegenden Sonnensystem 73

Ausgegeben am 12. April 1922.

Zweites Heft.

1. Erich Marx. Charakteristik und Theorie der Lautverstärkung in Entladungsröhren mit höherem Gasdruck 77
2. A. Kratzer. Die Gesetzmäßigkeiten der Bandensysteme . . 127
3. J. B. Johnson. Bemerkung zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt 154

Ausgegeben am 27. April 1922.

Drittes Heft.

Seite

1. R. Bär. Über die scheinbaren Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums bei Ladungsmessungen an submikroskopischen Partikeln 157
2. Kurt Emil Müller. Ein Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsströmung in anisotropen Körpern 201
3. George Jaffé. Bemerkungen über die relativistischen Keplerellipsen 212
4. G. Borelius und F. Gunneson. Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Erste Mitteilung.) 227
5. G. Borelius. Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Zweite Mitteilung.) 236

Ausgegeben am 17. Mai 1922.

Viertes Heft.

1. Otto Oldenberg. Die Feinstruktur der roten Wasserstofflinie und ihr Zeemaneffekt 253
2. H. Hulshof. Über Spannungen und Drücke in Grenzflächen und Trennungsflächen eines Fluidums. Quellung 278
3. Karl Göggel. Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren 301
4. Stjepan Mohorovičić. Beziehungen zwischen den Lorentzschen und den Galileischen Transformationsgleichungen . . 320
5. W. Kartschagin. Über die selektive Absorption elektromagnetischer Wellen in Eisendrähten und über die magnetische Permeabilität des Eisens 325

Ausgegeben am 23. Mai 1922.

Fünftes bis achtes Heft.

1. C. Dieterici. Das Refraktionsvermögen von Flüssigkeiten . 337
2. R. Seeliger. Über die Lichtemission der Glimmentladung . 352
3. G. Rasch. Über die Verwendbarkeit von Mehrphasensystemen höherer Ordnungszahl zur Fernübertragung elektrischer Energie 359
4. Eilhard Wiedemann. Über al Kindî's Schrift über Ebbe und Flut 374

Seite

5. E. Gehrcke und E. Lau. Über die Balmerserie des Wasserstoffs (zweite Mitteilung). (Hierzu Tafel I) 388
6. F. Himstedt und Irma Wertheimer. Über den Einfluß des Druckes auf die Brechungsexponenten einiger organischer Flüssigkeiten 395
7. Clemens Schaefer. Über Gesetzmäßigkeiten ultraroter Spektren und ein Versagen der klassischen Dispersionstheorie 407
8. H. Geitel. Die Proportionalität von Photostrom und Beleuchtung an sehr dünnen Kaliumschichten 420
9. A. Becker. Über die Massenproportionalität der Kathodenstrahlabsorption bei mittleren Geschwindigkeiten 428
10. Max Trautz und Otto Großkinsky. Die Messung der spezifischen Wärme C_v von Gasen mittels der Differentialmethode. I. Mitteilung 462
11. Max Trautz und Walter Seidel. Über die Lumineszenz zerfallenden Ozons 527
12. Erich Tiede und Arthur Schleede. Über mit seltenen Erdmetallen aktivierte Magnesiumsulfidphosphore. Experimentalstudie 573
13. F. Krüger und E. Marschner. Die Tonbildung bei Pfeifen mit kreisförmigem Spalt durch periodische Ablösung von Kreiswirbeln 581
14. Rudolf Tomaschek. Zur Kenntnis der Borsäurephosphore 612

Ausgegeben am 29. Juni 1922.

Nachweis zu der Figurentafel.

Tafel I. E. Gehrcke und E. Lau.

1922. № 1.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 67.

1. *Zur Deutung des Einflusses eines transversalen Magnetfeldes auf das Funkenpotential*[1]; *von Edgar Meyer.*

§ 1. In einer früheren Arbeit[2], in der ausführlich der Einfluß eines transversalen Magnetfeldes auf das Funkenpotential in Luft untersucht wurde, hatte sich ergeben, daß die Stoßionisationstheorie von Townsend, die sich sonst für Luft gut bewährt hat, versagte, um die Resultate quantitativ zu deuten. Bei diesen Versuchen wurde der Funkenübergang in einem homogenen elektrischen Felde beobachtet, das nach dem Vorgange von Carr[3] hergestellt war: Zwischen zwei ebenen Messingelektroden befindet sich ein Hartgummiring mit zentraler Bohrung. Der Durchmesser dieser Bohrung ist um so viel kleiner als der Durchmesser der Elektroden, daß im Innern der Öffnung die Homogenität des elektrischen Feldes garantiert ist. Bei einer solchen Funkenstrecke zeigte sich nun, daß die Änderung des Funkenpotentials durch die Magnetfelder von dem *Querschnitt* des homogenen elektrischen Feldes abhängig war, und zwar derart, daß die Funkenpotentialerhöhung mit wachsendem Querschnitt kleiner wurde.

Es war (a. a. O. § 41)[2] vermutet worden, daß das Versagen der Townsendschen Theorie und das Auftreten dieses merkwürdigen Querschnittseinflusses auf folgendes zurückzuführen sei: Durch das Magnetfeld werden bei den verwendeten Funkenstrecken ein großer Teil der Elektronen an die Wandungen des Hartgummiringes geworfen und kommen dann nicht mehr für weitere Stoßionisation in Betracht, wodurch eine Erhöhung des Funkenpotentials eintreten muß.

Die vorliegenden Versuche sind angestellt, um diese Hypothese auf ihre Gültigkeit zu untersuchen, ausgehend von dem

1) Eine kurze Notiz hierüber findet sich: Edgar Meyer, Arch. de Genève (5) 1. S. 543. 1919.

2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

3) W. R. Carr, Trans. Roy. Soc. London (A) 201. S. 403. 1903.

Gedanken, daß es möglich sein müsse, diese aus der Funkenbahn durch das transversale Magnetfeld herausgeworfenen Elektronen direkt nachzuweisen.

§ 2. Die verwendete Funkenstrecke ist in Fig. 1 im Durchschnitt dargestellt. Die eine Messingelektrode *A*, die in Hartgummi (*B*) eingebettet ist, hat einen Durchmesser von 20,0 mm. Hierauf liegt der Bernsteinring *C* von der gezeichneten Form; sein äußerer Durchmesser beträgt 29,9 mm; derjenige des Loches

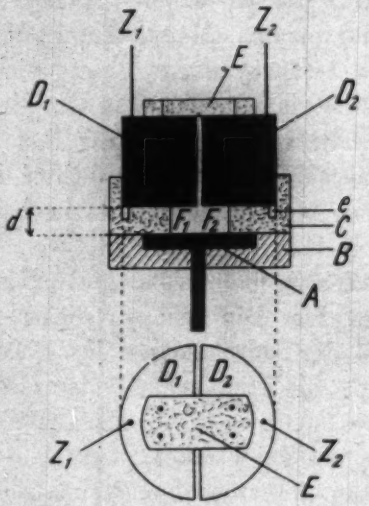


Fig. 1.

10,5 mm, die Dicke $d = 5{,}05$ mm. (Ein zweiter zur Verwendung gelangender Bernsteinring hat die Dimensionen: Lochdurchmesser 6,2 mm, $d = 3{,}81$ mm.) Auf dem Bernsteinring sitzt die zweite unterteilte Elektrode, ebenfalls aus Messing, die aus den beiden Halbzylindern D_1 und D_2 besteht, welche an ihren oberen Flächen durch das gestiftete Bernsteinstück *E* auseinander gehalten werden. Der Luftspalt zwischen diesen beiden Teilelektroden beträgt zwischen 0,3 und 0,4 mm. Damit D_1 uud D_2 exakt auf den Bernsteinringen aufliegen, besitzen diese die eingedrehte Nute *e*. Z_1 und Z_2 sind die Zuleitungen zu der geteilten Elektrode. Im unteren Teile der Fig. 1 ist die Doppelelektrode in der Aufsicht dargestellt. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Glasgefäß, welches beliebig ausgepumpt und mit trockener atmosphärischer Luft

von passendem Druck p nach der früher angegebenen Methode[1]) gefüllt werden kann. Die Druckmessungen wurden mit dem, ebenfalls früher beschriebenen Mc Leod-Manometer mit Kompensationssteigrohr ausgeführt.

Die Schaltung zur Bestimmung des Funkenpotentials ist in Fig. 2 dargestellt; sie hat den Zweck, die Funken entweder zwischen der Elektrode A und D_1 (Fig. 1) oder zwischen A und D_2 überspringen zu lassen. Der Kürze halber seien diese

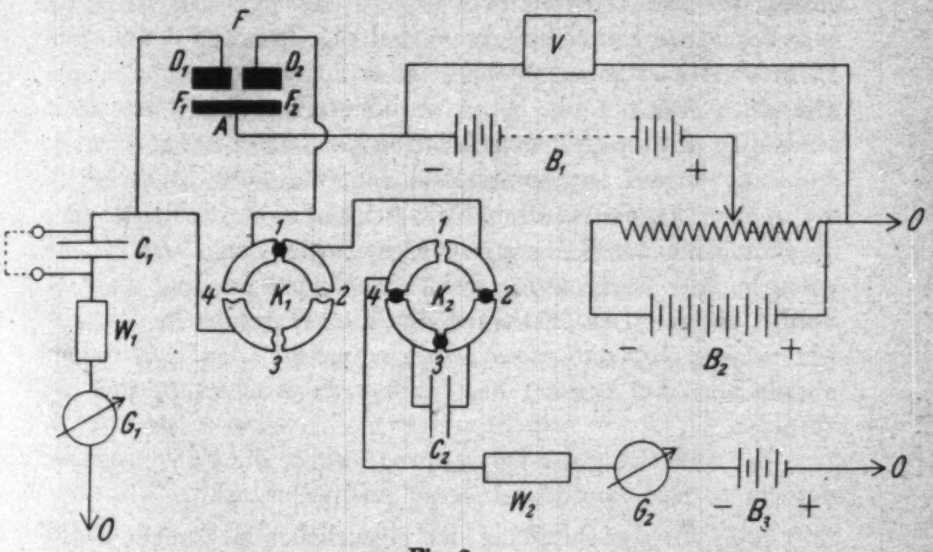


Fig. 2.

Teilfunkenstrecken mit F_1 bzw. F_2 bezeichnet. In Fig. 2 bedeutet F die Funkenstrecke. An die ungeteilte Elektrode läßt sich vermittelst der Hochspannungsbatterie B_1 und der Potentiometerschaltung B_2 ein beliebiges Potential anlegen, das mit dem geeichten Präzisionsvoltmeter V auf ± 1 Volt genau abzulesen ist. Von D_1 führt eine Leitung über die Blockkapazität C_1 (0,01 Mikrofarad), welche mit dem Bügel H kurz geschlossen werden kann, über den Widerstand W_1 ($1 \cdot 10^6$ Ohm) und über das Galvanometer G_1 (Empfindlichkeit $5{,}3 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil) zur Erde. Von D_2 führt die Leitung über die Stöpselumschalter K_1 und K_2, den Widerstand W_2 ($1 \cdot 10^6$ Ohm), das Galvanometer G_2 (Empfindlichkeit $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919. § 21.

Skalenteil) und die Batterie B_3 (2—10 Volt) ebenfalls zur Erde. Durch Ziehen des Stöpsels Nr. 3 von K_3 kann auch in diesen Kreis eine Blockkapazität C_2 (0,01 Mikrofarad) eingeschaltet werden. Befindet sich der Stöpsel von K_1 in Loch Nr. 4, so sind D_1 und D_2 miteinander verbunden und liegen beide parallel über G_1 an Erde. Die Blockkapazitäten sind notwendig, um allzu starke Funken zu vermeiden. Daß man auf diese Weise sehr exakt die Funkenpotentiale bestimmen kann, ist a. a. O. gezeigt worden.

Die ganze Funkenstrecke befand sich zwischen den ebenen Polen eines Elektromagneten, die einen Durchmesser von 8,6 cm und einen Abstand von 3,4 cm hatten. Es wurde immer mit einer Magnetisierungsstromstärke von $J = 3{,}0$ Ampere gearbeitet, die ein genügend homogenes Feld von $\mathfrak{H} = 2430$ Gauss ergab. Sollte ohne Magnetfeld beobachtet werden, so wurde der Magnet durch abnehmende Kommutierung entmagnetisiert. Das gleiche geschah, falls die Richtung des Magnetfeldes um 180° gedreht werden sollte. Die Justierung der Funkenstrecke im Magnetfeld erfolgte so, daß die Kraftlinien parallel den Elektrodenoberflächen und parallel dem Luftspalt zwischen D_1 und D_2 verliefen.

Zur Aufhebung der Verzögerung [1]) wurde die Funkenstrecke mit einem Radiumpräparat (5 mg $RaBr_2$) bestrahlt.

§ 3. Vor Beschreibung der eigentlichen Messungen sollen die Kontrollmessungen angeführt werden, die zeigen, daß die unterteilte Funkenstrecke sauber arbeitet.

1. Wurden die beiden Teilelektroden parallel geschaltet (im folgenden immer bezeichnet als „$F_1 + F_2$“), so ergab sich das Funkenpotential z. B. bei einem Druck von $p = 3{,}91$ mm und einer Temperatur der Funkenstrecke von $t = 21{,}8°$ C. bei $d = 5{,}05$ mm zu $V = 478$ Volt. Hierbei ist also das Produkt $p \cdot d = 19{,}75$. Die alten Versuche (a. a. O. Kurve Fig. 8) mit nicht unterteilter Funkenstrecke ergeben für $pd = 19{,}75$ und ziemlich derselben Temperatur $V = 475$ Volt, also gute Übereinstimmung innerhalb der damals angegebenen Fehlergrenze von $\pm$ 5 Volt. Ähnliche Übereinstimmung wurde fast immer erhalten. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Luftspalt in der

1) E. Warburg, Wied. Ann. 59. S. 1. 1896.

unterteilten Elektrode das elektrische Feld nicht merkbar inhomogen macht.

2. Daß beide Teilfunkenstrecken F_1 und F_2 einzeln dasselbe Funkenpotential ergeben, wurde so bewiesen. Um den Funken nur in F_1 übergehen zu lassen, wurde D_2 durch die Batterie B_3 auf $V_2 = -10$ Volt geladen, falls die Elektrode A negatives Potential hatte (Schaltung wie Fig. 2). Dann ist in F_2 die Potentialdifferenz immer um 10 Volt *kleiner* als in F_1, es kann also hier der Funken nicht übergehen. Um darauf in F_2 den Funkenübergang allein zu haben, wird die Spannung von B_3 kommutiert, also D_2 auf $V_2 = +10$ Volt gebracht. Jetzt ist die Potentialdifferenz in F_2 um 10 Volt *größer* als in F_1 und es entsteht hier der Funke. Um auch in diesem Falle keine zu starke Energieentwicklung im Funken zu haben, wird kurz vor dem Funkenübergang Stöpsel Nr. 3 von K_2 gezogen, also die Blockkapazität C_2 eingeschaltet. Das am Voltmeter abgelesene Potential V ist dann das um 10 Volt zu kleine Funkenpotential. Das Resultat einer Messung ist folgendes:

V_2	Funken in	V	Mittel	Differenz
+ 10	F_2	349		
− 10	F_1	359	350	
+ 10	F_2	351	360	10
− 10	F_1	361		

Beide Teilelektroden zeigen also dasselbe Funkenpotential.

3. Es wurde weiter untersucht, ob etwa das Funkenpotential in F_1 durch die Größe der Gegenspannung V_2, die an F_2 liegt, beeinflußt wird. Bei diesen Versuchen war Kontakt Nr. 3 von K_2 geschlossen. Die folgende Messung zeigt, daß diese Beeinflussung nicht vorhanden ist.

Funken in F_1.

V_2	− 10	− 8	− 4	− 2 Volt
V	390	391	390	390 Volt

4. Ohne Magnetfeld sollte kein Einfluß des Querschnittes der Funkenstrecke vorhanden sein, das Funkenpotential sollte

also unabhängig davon sein, ob $F_1 + F_2$ oder F_1 (Gegenspannung an F_2) geschaltet ist. Daß dieses genügend genau (bis auf 1—2 Volt) zutrifft, zeigt folgende Meßreihe:

$V_2 = 4$ Volt.

$F_1 + F_2$	367		369		369		Mittel 368,3	Differenz
F_1		369		371		370	370	1,7 Volt

5. Daß sich *auch im Magnetfeld* beide Teilfunkenstrecken sehr nahe gleich verhalten, also dieselbe Funkenpotentialerhöhung ergeben, zeigt die folgende Meßreihe. Hierbei war das Funkenpotential ohne Magnetfeld 370 Volt; $\mathfrak{H}_+$ bzw. $\mathfrak{H}_-$ bedeutet, daß das Magnetfeld kommutiert ist.

	V_2	Funken in	V	also Funkenpotential
$\mathfrak{H}_+$	+ 4	F_2	761	765
	− 4	F_1	765	765
	+ 4	F_2	761	765
	− 4	F_1	766	766
	+ 4	F_2	760	764
	− 4	F_1	765	765
$\mathfrak{H}_-$	− 4	F_1	761	761
	+ 4	F_2	758	762
	− 4	F_1	762	762
	+ 4	F_2	759	763
	− 4	F_1	762	762
	+ 4	F_2	760	764

§ 4. Wenn die in § 1 ausgesprochene Vermutung richtig ist, daß im Magnetfeld der Einfluß des Querschnittes der Funkenstrecke dadurch zustande kommt, daß die Elektronen gegen die feste Ringwandung geworfen werden und dadurch für weitere Stoßionisation ausschalten, dann sollte auch jetzt die Trennungsfläche zwischen den Teilfunkenstrecken F_1 und F_2 genau dieselbe Wirkung ausüben können. Setzen wir die Schaltung F_1 voraus, an D_2 liege also eine kleine Gegenspannung. Wird dann ein Elektron durch das Magnetfeld von F_1 nach F_2 getrieben, so kommt es hier in ein etwas kleineres elektrisches Feld, wo es sich durch Stoß weniger oder gar nicht vermehrt;

jedenfalls ist es für den Ionisierungsprozeß in F_1 verloren. Um daher trotz dieses Elektronenverlustes einen Funken in F_1 zu erzeugen, muß ein höheres Potential an F_1 angelegt werden.

In Tab. 1 ist als Beispiel eine ausführliche Meßreihe wiedergegeben, aus der dieser Querschnittseinfluß deutlich zu erkennen ist. Dabei bedeutet $\mathfrak{H}_+$ solche Richtung des Magnetfeldes, durch welche die Elektronen (ebenso natürlich auch die positiven Elektrizitätsträger) von F_1 nach F_2 getrieben werden[1]), $\mathfrak{H}_-$ bedeutet Umkehrung dieser Richtung um 180°.

Tabelle 1.

29. August 1919.

$p = 3{,}49$ mm Hg. $d = 3{,}81$ mm. $V(\mathfrak{H} = 0) = 408$ Volt. $V_2 = -4$ Volt.
C_2 kurz geschlossen.

Schaltung	V gemessen	Funken-potential	Mittel	Differenz $F_1 - (F_1 + F_2)$
	a) $\mathfrak{H}_- = 2430$ Gauss			
$F_1 + F_2$	629; 619; 620; 619	619		
F_1	620; 628; 628; 627	627		
$F_1 + F_2$	623; 620; 619; 619	619		
F_1	620; 627; 626; 629	626		
$F_1 + F_2$	628; 619; 619; 619	619	619	
F_1	620; 630; 629; 629	629	627	8
	b) $\mathfrak{H}_+ = 2430$ Gauss			
$F_1 + F_2$	668; 621; 621; 622	621		
F_1	626; 631; 630; 630	630		
$F_1 + F_2$	629; 621: 621; 621	621		
F_1	625; 630; 630; 630	630		
$F_1 + F_2$	630; 621; 621; 621	621	621	
F_1	622; 630; 630; 630	630	630	9

In Tab. 1 sind unter den gemessenen V-Werten diejenigen als wirkliches Funkenpotential angesprochen, welche mit dem kleinsten Galvanometerausschlag verbunden waren; sie sind

1) Ist also, wie fast immer, die ungeteilte Elektrode negativ geladen, so müssen die magnetischen Kraftlinien in Fig. 1 und Fig. 2 bei $\mathfrak{H}_+$ senkrecht zur Zeichnungsebene und zwar von vorne nach hinten verlaufen.

in der Tabelle unterstrichen. Es wird angenommen, daß diese Werte keine Verzögerung mehr aufweisen. Über den merkwürdigen Gang in den V-Werten wird in § 7 noch zu sprechen sein.

Es ergibt sich also durchweg, daß die Funkenpotentialerhöhung in F_1 größer ist als die in $F_1 + F_2$, wo der größere Querschnitt vorhanden ist. Bei $\mathfrak{H}_+$ wirkt, wie oben auseinandergesetzt, F_2 als Elektronenfänger, bei $\mathfrak{H}_-$ aber die gegenüberliegende Wandung des Bernsteinringes. Dabei wird in dem letzteren Falle nicht etwa durch solche Elektronen, die aus F_2 nach F_1 getrieben werden, der Verlust in F_1 ersetzt, da das Potential in F_2 nicht groß genug ist, um hier Elektronen in genügender Menge[1]) neu zu erzeugen.

Die Resultate einiger ähnlicher Versuche seien abgekürzt mitgeteilt:

$V_2 = -4$ Volt.

$\mathfrak{H}$	$p =$	1,82	1,45	3,22	4,85	2,44
+	$F_1 - (F_1 + F_2) =$	14	8	9	5	9
−		13	8	8	6	8

§ 5. Es sollte nun auch möglich sein, direkt die Elektronen nachzuweisen, welche bei $\mathfrak{H}_+$ von F_1 nach F_2 geworfen werden. Macht man zu diesem Zwecke die Schaltung der Fig. 2, läßt also den Funken nur in F_1 überspringen, indem man an D_2 eine kleine Gegenspannung legt, so gibt beim Funkenübergang aber das Galvanometer G_2 auch dann einen Ausschlag (α_2), wenn das magnetische Feld Null ist. Dieser Ausschlag ist nicht etwa durch eine Induktionswirkung von F_1 auf F_2 verursacht. Denn wenn man A metallisch mit D_1 verbindet und hierdurch einen Stromstoß von der gleichen Größe sendet, wie er bei einem Funken in F_1 auftritt, so ist $\alpha_2 = 0$. Es geht auch nicht etwa in F_2 trotz des kleineren Feldes doch ein Funken über, denn α_2 behält dieselbe Größe, gleichgültig ob die Blockkapazität C_2 eingeschaltet oder kurz

1) Vgl. dazu den Anfang von § 5.

geschlossen ist. Bei wirklichem Funkenübergang in F_2 müßte aber im zweiten Falle α_2 bedeutend größer werden.

Der Ausschlag α_2 im Magnetfeld Null scheint durch eine Notiz von Peace[1]) erklärt zu sein. Dieser untersuchte das Funkenpotential zwischen größeren ebenen oder schwach konvexen Elektroden und beobachtete: „In dem Falle einer ebenen oder konvexen Scheibe ist die purpurne Entladung zuerst in der Mitte und schmal; bei abnehmendem Druck breitet sie sich mehr und mehr aus und füllt bei tieferem Druck (16 mm Hg) den Raum zwischen den Platten aus." (Plattendurchmesser ungefähr 6,5 cm.) Ebenso sagt er: „Bei den ebenen Platten war die Entladung immer über den Raum zwischen den Platten zerstreut."

Aus diesen Beobachtungen von Peace ergibt sich, daß die Funkenbahn nicht eng und schmal ist, sondern stark diffus, wodurch sich ungezwungen die Leitfähigkeit in F_2 bei unseren Versuchen erklärt.

Der Einfluß des Magnetfeldes zum Nachweis der von F_1 nach F_2 hinübergeworfenen Elektronen (in derselben Richtung werden auch die positiven Träger transportiert) muß also darin bestehen, daß der Ausschlag α_2 im Vergleich zu α_1 bei $\mathfrak{H}_+$ größer, bei $\mathfrak{H}_-$ aber kleiner wird als bei $\mathfrak{H} = 0$. Das letztere muß der Fall sein, weil $\mathfrak{H}_-$ die Diffusion der Elektrizitätsträger von F_1 nach F_2 erschwert, bzw. einen Teil derselben nach F_1 zurückführt.

Tab. 2 gibt ein typisches Beispiel einer solchen Messung. α_1 bedeutet den Ausschlag des Galvanometers G_1, er ist ein Maß für die beim Funken in F_1 übergehende Elektrizitätsmenge. Die überstrichenen Größen sind Mittelwerte. Wird der Funken statt in F_1 in F_2 erzeugt, so muß die Wirkung von $\mathfrak{H}\pm$ umgekehrt sein, dasselbe gilt, wenn die ungeteilte Elektrode positiv geladen wird. Soll $\frac{\overline{\alpha_2}}{\alpha_1}$ direkt das Verhältnis der in F_1 bzw. F_2 übergehenden *Elektrizitätsmengen* angeben, so muß α_1 und α_2 auf gleiche Galvanometerempfindlichkeit umgerechnet werden, also dadurch, daß z. B. α_2 multipliziert wird mit 3,1/5,3 (Galvanometerempfindlichkeiten vgl. § 2).

1) J. B. Peace, Proceed. Roy. Soc. London 52. S. 99. 1892.

Tabelle 2.

1. September 1919.

$d = 3{,}81$. $p = 3{,}81$. $t = 19{,}5°$ C. $V_2 = +4$ Volt. Elektrode A positiv. C_2 kurz geschlossen. Funken in F_1.

Φ	V	α_1	α_2	$\overline{\alpha_1}$	$\overline{\alpha_2}$	$\frac{\overline{\alpha_2}}{\alpha_1} \cdot 10$	Φ	V	α_1	α_2	$\overline{\alpha_1}$	$\overline{\alpha_2}$	$\frac{\overline{\alpha_2}}{\alpha_1} \cdot 10$
0	420						+	668					
	421							632					
		32	25					631	26	11			
	421	32	25						26	12			
		32	25					632	26	11			
	421	32	25	32	25	7,8		631	26	11	26	11,3	4,4
+	660						−	665					
	639							629					
	639	27	12					631	30	39			
		27	12						15	20			
		27	12						43	57			
	641	27	12	27	12	4,4		630	15	19	14,7[1]	19,3[1]	13,1
−	666						0	420					
	634							419	11	8			
	634	46	60						11,5	8,5			
		30	40						22	18			
		15	20					420	22	17			
	632	15	20	15,1[1]	20[1]	13,2			22,5	17,5	11,1[1]	8,6[1]	7,8

Die Tab. 2 zeigt das erwartete Resultat. Die folgende Tab. 3 gibt das gleiche Endresultat sämtlicher 14 Versuche wieder. Da sich für das Verhältnis $\frac{\overline{\alpha_2}}{\alpha_1} \cdot 10$ (bzw. für $\frac{\overline{\alpha_1}}{\alpha_2} \cdot 10$ falls der Funken in F_2 übergeht) in dem untersuchten Druckintervall von 1,35 bis 4,70 mm Hg keine beträchtliche Druckabhängigkeit zeigt, so sind einfach die Mittel dieser Werte angegeben.

§ 6. Es sei noch auf einige interessante Beobachtungen hingewiesen, die sich im Laufe dieser Versuche ergaben.

Sehr oft wurde bemerkt, daß bei aufeinanderfolgenden Funkenübergängen unter denselben Bedingungen die Galvano-

1) Diese Mittelwerte sind gebildet, indem den Einzelwerten Gewichte proportional ihrer Größe beigelegt wurden. Vgl. über diese Werte auch § 6.

Tabelle 3.

d	Funken in F_1				Funken in F_2			Elektrode A
	$\mathfrak{H}$ =	0	+	−	0	+	−	
5,05	$\frac{\overline{\alpha_2}}{\alpha_1} \cdot 10 = 6{,}3$		9,2	6,7	$\frac{\overline{\alpha_1}}{\alpha_2} \cdot 10 = 12{,}9$	10,5	14,7	−
3,81		7,1	10,2	6,3	13,5	9,7	15,3	−
3,81		7,9	4,4	13,2				+

meterausschläge α_1 bzw. α_2 sich nahe verhielten wie die kleinen ganzen Zahlen. In Tab. 2 sind solche Fälle vorhanden, z. B. $\alpha_1 = 46, 30, 15$ bzw. $\alpha_2 = 60, 40, 20$. Hier verhalten sich die aufeinanderfolgenden Werte wie 3:2:1. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung mag vielleicht darin gefunden werden, daß diese Funken primär durch 3, 2 und 1 Elektron ausgelöst wurden, da ja nach Townsend der Stoßionisationsstrom proportional der Anzahl der primär vorhandenen Elektronen ist.

Woher es kommt, daß meistens zum Einsetzen des *ersten* Funkens ein größeres Potential notwendig ist, als für die folgenden Funken, eine vielleicht zuerst von Faraday[1]) gefundene Erscheinung, bleibt ganz unklar. Die *kleinen* immer beobachteten Funkenpotentialschwankungen halte ich dagegen für hervorgerufen durch noch vorhandene minimale Funkenverzögerungen. Dafür spricht auch, daß die Galvanometerausschläge um so größer werden, je mehr sich das einzelne Funkenpotential von dem beobachteten niedrigsten Werte in einer Beobachtungsreihe entfernt. Denn die Funkenentladung setzt dann aus, wenn sich die Blockkapazität so weit aufgeladen hat, daß die Potentialdifferenz an den Elektroden der Funkenstrecke um ein geringes tiefer ist, als diejenige, die notwendig ist, um eine selbständige Entladung zu unterhalten.[2]) Die zu dieser Aufladung der Kapazität notwendige Elektrizitätsmenge ist aber um so größer, je mehr die an die Funkenstrecke angelegte Spannung das wirkliche Funkenpotential übertrifft.

1) M. Faraday, Experimental Researches § 1417.

2) Der Potentialabfall in der Batterie kommt wohl bei den minimalen Strömen nicht in Betracht.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurden als endgültige Funkenpotentiale die *kleinsten* beobachteten Werte, die auch mit den kleinsten Galvanometerausschlägen verbunden waren, angesprochen[1]), und es wurden nicht mehr wie früher[2]) die gemessenen Werte gemittelt.

§ 7. Eine weitere sehr merkwürdige Erscheinung mag an Hand von Tab. 1 erläutert werden. Das Funkenpotential V im Magnetfeld bei der Schaltung $F_1 + F_2$ ist kleiner als bei der Schaltung F_1. Es ergibt sich nun durchweg, daß, wenn vorher V in der Schaltung $F_1 + F_2$ gemessen wurde, die ersten Werte von V bei Schaltung F_1 noch klein sind und erst allmählich auf den höheren Wert ansteigen. Ebenso bleiben die ersten V-Werte bei $F_1 + F_2$ noch größer, wenn die F_1-Messungen vorher gingen. Es liegt hier also eine Art *Nachwirkung* vor.

§ 8. *Zusammenfassung.* Wirkt auf eine Carrsche Funkenstrecke, bei welcher der inhomogene Teil des elektrischen Feldes durch einen Hartgummiring abgedeckt ist, ein transversales Magnetfeld ein, so werden Funkenpotentialänderungen beobachtet, die aber vom Querschnitte der Funkenstrecke abhängen. Die vorliegenden Versuche stützen die früher (a. a. O.) ausgesprochene Vermutung, daß dieser Querschnittseinfluß dadurch hervorgerufen wird, daß im Magnetfeld ein Teil der Elektronen an die Ringwandung geworfen werden und dann für die weitere Stoßionisation außer Betracht fallen.

Will man daher die Townsendsche Theorie auf das Funkenpotential im Magnetfeld anwenden, so muß dieser Einfluß vermieden werden. Hr. stud. M. Wehrli ist bei mir mit derartigen Versuchen beschäftigt, er wird in kürzester Zeit über seine Versuche in diesen Annalen berichten.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

1) Ebenso gemessen in: Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 65. S. 335. 1921.
2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

(Eingegangen 13. Januar 1922.)

2. *Messungen im Strahlungsfelde eines Hertzschen und eines Abrahamschen ungedämpften Erregers;* von *Ludwig Bergmann.*

(Gießener Dissertation.)

In seiner Dissertation:[1]) „Über die Kreisgebiete im elektromagnetischen Felde eines Hertzschen und eines Abrahamschen Erregers" gibt Paul Caspar eine ausführliche Beschreibung und graphische Darstellung der elektromagnetischen Kräfte in der Nähe der beiden erwähnten Erreger. Caspar bildet vor allem die analytischen Bedingungen für die Existenz der sogenannten Hertzschen Kreisgebiete[2]) und stellt die ganze Verteilung der Amplituden und Phasen, sowie die Lage und Form der Schwingungsellipsen im Felde eines Hertzschen und eines Abrahamschen stabförmigen Erregers analytisch und graphisch dar.

Es war nun von großem Interesse, die Resultate der Casparschen Arbeit experimentell zu prüfen, also das Strahlungsfeld der beiden genannten Erreger in einer gewissen Umgebung genau auszumessen und festzustellen, ob die elliptischen und kreisförmigen Schwingungen an den von der Theorie geforderten Stellen vorhanden sind und ferner, ob die Abnahme der elektrischen Kraft mit der Entfernung vom Sender den aus der Theorie sich ergebenden Formeln entspricht.

Bau der Sendeapparatur.

Es stand von vornherein fest, daß zu den angekündigten Untersuchungen ein Erreger nötig war, der folgende Hauptbedingungen erfüllte. Der Erreger mußte während der ganzen Messungen elektrische Schwingungen von möglichst gleichmäßiger Intensität erzeugen, und es mußte die Möglichkeit vorhanden

1) Dissertation Gießen 1916; Ann. d. Phys. **51.** S. 649ff.; Jahrb. der drahtl. Telegr. **13.** S. 221. (1918).

2) H. Hertz, Ges. Werke **2.** S. 87ff.

sein, jederzeit den Oszillator von neuem so einzuregulieren, daß er dieselbe Wellenlänge mit derselben Energie ausstrahlte. Ferner sollte die Wellenlänge etwa zwischen 1—3 m liegen. Wählte man sie nämlich kleiner, so rückten die Kreisgebiete allzunahe an die Erregerachse heran, was zu großen Schwierigkeiten bei der Ausmessung des Feldes geführt hätte. Allzugroß durfte die Wellenlänge des Erregers aber auch nicht sein, da sie experimentell durch Reflexion an einer Metallwand festgestellt werden sollte. Der ganze Erreger sollte schließlich möglichst einfach sein und sich in der Hertzschen und der Abrahamschen Form benutzen lassen.

Es wurden zunächst Versuche mit einem Mieschen Oszillator[1]) unternommen und zwar wurde dieser nach den genauen Angaben von H. Herrmann[2]) gebaut. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Miesche Erreger nur für kurz dauernde Messungen recht gut arbeitete und zwar besonders dann, wenn der Induktor mit Wechselstrom erregt wurde, wodurch die Benutzung der sehr unregelmäßig arbeitenden Primärstromunterbrecher vermieden wurde. Bei längerem Betrieb des Oszillators ließ jedoch seine Konstanz sehr nach, da besonders beim Betrieb des Induktors mit Wechselstrom eine starke Erwärmung der Funkenstrecke, eine große Abnutzung der Elektroden und eine Verunreinigung derselben durch Leuchtgaszersetzung eintrat.

Die weiteren Versuche mit diesem Mieschen Erreger wurden daher aufgegeben, zumal im Januar 1920 H. Barkhausen und K. Kurz in der Physikalischen Zeitschrift[3]) eine Mitteilung veröffentlichten über „die kürzesten, mit Vakuumröhren herstellbaren Wellen". Durch die Hochvakuumelektronenröhren ist man ja in der Lage, unter Benutzung einfacher Gleichstromquellen elektrische ungedämpfte Schwingungen von größtmöglichster Konstanz zu erzielen und hat es jederzeit in der Hand, durch genaues Einregulieren der gegebenen Gleichströme die Apparatur so einzustellen, daß immer wieder ein und dieselbe Wellenlänge mit derselben Energie ausgestrahlt wird.

---

1) G. Mie, Phys. Ztschr. 11. S. 1055. 1910.

2) Dissertation Halle 1913.

3) Phys. Ztschr. 21. S. 1. 1912; Jahrb. der drahtl. Telegr. 15. S. 342. 1920.

Barkhausen und Kurz geben nun eine Methode an, nach der es möglich ist, mit einer Sende- oder Verstärkerröhre elektrische Wellen von sehr kurzer Wellenlänge (etwa 0,5 bis 3 m) zu erhalten. Die Verfasser geben eine genaue Beschreibung der Schaltung und stellen auch eine Hypothese für das Zustandekommen der sehr schnellen elektrischen Schwingungen auf. Es zeigt sich, daß die Wellenlänge nur abhängt von den Dimensionen der benutzten Elektronenröhre sowie den an der Anode und dem Gitter anliegenden Spannungen und der Heizstromstärke. Zu erwähnen ist noch, daß die sehr schnellen elektrischen Schwingungen nur bei ganz symmetrisch gebauten Röhren auftreten, also bei solchen, die einen einzigen, geraden Heizdraht besitzen, der zylindrisch von einem engen feindrähtigen Gitter und weiter außen von einem weiten Anodenzylinder umgeben ist. Die einzigen Röhren, die diesen Bedingungen genügen, sich also zur Erzeugung sehr kurzer Wellen eignen, sind die von Schott, Jena, gebauten, kurz als Schottröhren bezeichneten Typen, die in vier verschieden großen Formen, der *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Röhre, während des Krieges hergestellt wurden. Die von mir benutzten Röhren waren *M*-Röhren (Anodendurchmesser 3,1 cm, Gitterdurchmesser 0,7 cm).

Nach einer Reihe von Versuchen wurde folgende Schaltung am geeignetsten gefunden (Fig. 1).

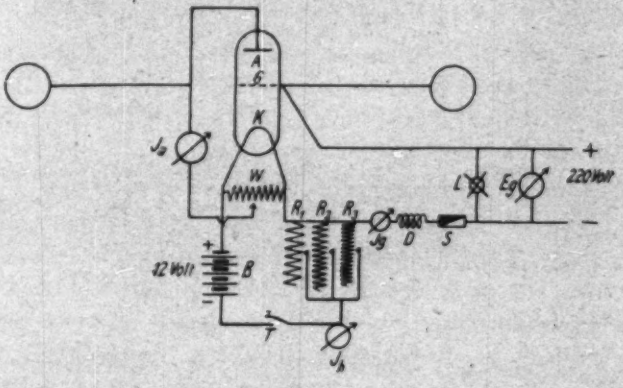


Fig. 1.

Den Heizstrom für die Glühkathode *K* lieferte eine tragbare Akkumulatorenbatterie *B* von 12 Volt, deren positiver Pol direkt mit dem einen Pol des Heizfadens verbunden war.

Von dem anderen Ende des Heizfadens führte die Leitung über ein System von Regulierwiderständen R_1, R_2 und R_3 zu einem Amperemeter J_h (Präzisionsamperemeter von Siemens-Halske mit einer Empfindlichkeit von 0,01 Amp./Skt.) und von dort über einen Ausschalter zurück zur Batterie B. Da, wie später noch gezeigt werden soll, es außerordentlich auf genaue Konstanz des Heizstromes ankam, wurde zur Einregulierung desselben eine Methode verwandt, die von Richardson[1]) angegeben wird. Drei einfache Schiebewiderstände R_1, R_2 und R_3 sind, wie die Zeichnung es zeigt, parallel geschaltet. Die Ohmzahlen der Widerstände sind folgende: $R_1 = 3{,}5$ Ohm, $R_2 = 19$ Ohm, $R_3 = 100$ Ohm. Bei Einregulierung des Stromes wurde zunächst der grobe Widerstand R_1 verkleinert, bis der Strom fast die gewünschte Stärke hatte, sodann erfolgte die weitere Einstellung mit dem Widerstand R_2 und die letzte Feineinstellung erfolgte an dem feinen Widerstand R_3. Diese Methode parallel geschalteter Widerstände bewährte sich bei allen Versuchen ganz ausgezeichnet.

Als Stromquelle für den Gitterstrom diente die städtische Lichtleitung von 220 Volt Spannung. Es war zunächst versucht worden, um eine möglichst konstante Gitterspannung zu erhalten, vier in Serie geschaltete 50 Volt-Kästen einer Akkumulatorenhochspannungsbatterie zu verwenden. Infolge des verhältnismäßig hohen Gitterstromes von etwa 0,04 Amp. ließ jedoch diese Batterie innerhalb weniger Stunden sehr stark nach, was ein Sinken der Gitterspannung und eine kleine Änderung der Wellenlänge zur Folge hatte. Man war daher auf die städtische Lichtleitung angewiesen, die leider auch zu gewissen Stunden stark schwankte. Um diese Schwankungen etwas auszugleichen, wurden 200 Volt der Hochspannungsbatterie der Lichtleitung als Pufferbatterie parallel geschaltet. Vom positiven Pol der 220 Volt-Spannung führte die Leitung direkt zum Gitter G der Röhre. Der negative Pol war über eine Schmelzsicherung S, eine Drosselspule D, die bei einem Durchmesser von 10 cm aus mehreren hundert Windungen bestand, und über ein Drehspulamperemeter J_g mit einem Meßbereich von 0—0,08 Amp. mit der Kathode K der Röhre verbunden. Mit den Anschlußklemmen der Gitterspannung war ein Voltmeter E_g verbunden und parallel zu diesem war

1) Handbuch der Radiologie 4. S. 453.

eine Glühlampe L angeschlossen. Diese Lampe hatte den Zweck, etwaige plötzlich in der städtischen Leitung auftretende, kurzdauernde Überspannungen auszugleichen, wobei die Drosselspule D verhüten sollte, daß die Überspannungen durch die Röhre gingen.

Um der Anode A eine leicht veränderliche, negative Spannung zu erteilen, wurde folgende Schaltung angewandt. Parallel zu den beiden Klemmen der Heizkathode wurde ein Schiebewiderstand W von 290 Ohm angeschlossen, dessen Schiebekontakt über ein Milliamperemeter J_a mit der Anode A der Röhre verbunden war. Da bei normalem Glühen der Kathode die Spannung an den Enden des Heizfadens, also auch an den Enden von W, 9,1 Volt betrug, war es möglich, durch Verschieben des Widerstandskontaktes der Anode eine variable Spannung von 0 bis $-$ 9,1 Volt gegen das positive Ende des Heizfadens zu erteilen.

Fig. 2.

Die Einstellung der Röhre erfolgte stets so, daß durch Veränderung der Widerstände die Stromverhältnisse so einreguliert wurden, daß die drei Meßinstrumente J_h, J_g, J_a möglichst immer wieder genau dieselben Werte anzeigten. An späterer Stelle soll noch eine genauere Art der Einstellung angegeben werden.

Der praktische Aufbau des ganzen Senders ist aus den Figg. 2 und 3, sowie den Figg. 4 und 5 deutlich zu ersehen.

Die Schottröhre ließ sich mittels vier Steckstiften in eine entsprechend gebaute Fassung einstecken. Diese Fassung war auf einer Fiberplatte aufmontiert, auf der gleichzeitig noch

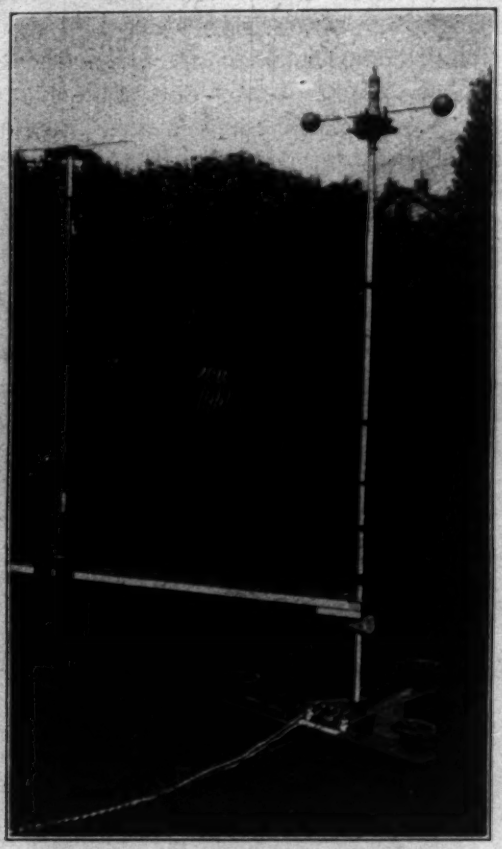


Fig. 3.

zwei Klemmen saßen, in die die Antennendrähte eingeklemmt werden konnten. Die Platte mit der Fassung für die Röhre war auf dem oberen Ende eines 2 m langen Gasrohres aufmontiert, das selbst auf einem schweren Holzdreifuß in senkrechter Stellung befestigt war. Die vier Zuleitungsdrähte zur Röhre waren in das Innere des Gasrohres verlegt und führten zu vier Klemmen auf dem Holzfuß. Dieser besaß noch drei

Stellschrauben, mittels derer man den ganzen Sender genau senkrecht einstellen konnte.

Die sämtlichen zum Sender gehörenden Meßinstrumente, Widerstände, Drosselspule usw. waren auf der linken Seite eines Tisches aufmontiert, auf dessen rechter Hälfte sich die Meßinstrumente befanden, die mit den Empfangsgeräten verbunden waren. Mit Hilfe dieser Anordnung war es möglich,

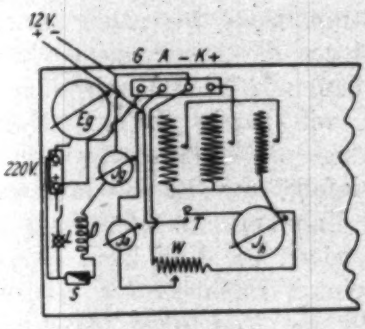


Fig. 4.

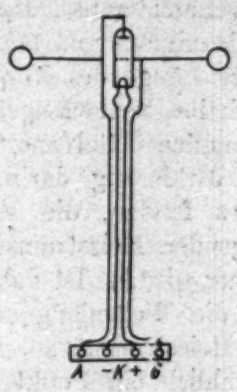


Fig. 5.

die Stromverhältnisse der Röhre stets von dem Ort aus einzuregulieren, an dem sich auch die Empfangsmeßinstrumente befanden. Es zeigte sich nämlich im Laufe der Messungen, daß sich die Senderöhre viel genauer auf dieselbe Intensität und Wellenlänge einregulieren ließ, wenn man die Stromverhältnisse so einstellte, daß man an einem empfindlichen Galvanometer, das mit einem Vergleichsempfänger verbunden war, denselben Ausschlag erhielt. Der Vergleichsempfänger mußte selbstverständlich während der ganzen Messungen an derselben Stelle des Strahlungsfeldes unverändert aufgestellt bleiben. Von dem Apparatetisch führten zwei Doppellitzen zum Sender; eine Litze führte den Heizstrom, die andere den Anoden- und Gitterstrom.

Allgemeine Versuchsergebnisse beim Arbeiten mit dem Sender.

Wie bereits oben erwähnt wurde, geschah das Einregulieren der Senderöhre in der Weise, daß der Heizstrom so lange verstärkt wurde, bis der Zeiger eines Galvanometers, das mit einem Vergleichsempfänger verbunden war, sich auf einen bestimmten Skalenwert einstellte. Hierbei ergab sich nun folgen-

des Resultat: Wurde die Heizstromstärke langsam vergrößert, so stieg in der Röhre gleichzeitig der Gitter- und Anodenstrom. Ebenso vergrößerte sich der Ausschlag des mit dem Vergleichsempfänger — derselbe war ein einfacher Linearempfänger mit Pyritdetektor als Wellenindikator — verbundenen Meßinstrumentes. War die ganze Länge des Vergleichsempfängers etwa gleich der halben Wellenlänge des Erregers, so erreichten die Galvanometerausschläge bei Steigerung der Heizstromstärke ein Maximum und nahmen dann wieder ab. War dagegen die ganze Länge des Vergleichsempfängers wesentlich kleiner als die halbe Wellenlänge, so stiegen die Ausschläge des mit ihm verbundenen Galvanometers dauernd. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß, wie bereits Barkhausen und Kurz fanden, die Wellenlänge der Röhrenschwingung mit steigender Heizstromstärke infolge der Raumladungseinflüsse kleiner wird.[1]) Ist daher der Empfänger ungefähr halb so lang wie die Wellenlänge des Senders, so wird beim Vergrößern der Heizstromstärke, also beim Verkleinern der Wellenlänge, allmählich ein Punkt erreicht, wo Empfänger und Sender in Resonanz stehen. Verkleinert man durch weiteres Steigern der Heizstromstärke die Wellenlänge, so nimmt der Empfänger wieder weniger Energie auf. Anders ist es dagegen, wenn der Empfänger wesentlich kleiner ist als die halbe Wellenlänge. Er nimmt dann bei Verkleinerung der Wellenlänge immer mehr Energie auf. Da jedoch die Heizstromstärke begrenzt ist wegen der Gefahr des Durchbrennens der Glühkathode, ist eine Erreichung eines Maximums nicht möglich. Die folgende Tabelle gibt die Werte einer solchen Messung wieder:

J_h	A_1	A_2
1,079 Amp.	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$ Amp.	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$ Amp.
1,081	19,2	19,6
1,084	28,8	24,0
1,087	33,6	27,3
1,089	38,4	35,2
1,091	33,6	49,0
1,092	28,8	50,4
1,094	19,2	55,2

A_1 = Galvanometerausschlag des Empfängers 1, der 94 cm lang war, A_2 = Galvanometerausschlag des Empfängers 2,

1) Phys. Ztschr. 21. S. 3. 1920.

der 27 cm lang war. Die Werte sind in Fig. 6 graphisch dargestellt; daß die einzelnen Punkte nicht genau auf einer Kurve liegen, liegt daran, daß die dritte Dezimale der Heizstromstärke sich nur abschätzen ließ.

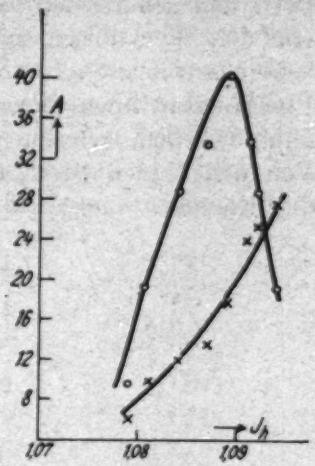


Fig. 6.

Wurde also bei den Messungen die Heizstromstärke der Röhre einreguliert, so mußte streng darauf geachtet werden, daß sich der Zeiger des mit dem Vergleichsempfänger verbundenen Galvanometers nur steigend einem bestimmten Werte näherte.

Wenn in der Senderöhre Schwingungen auftraten, konnte man an der Drosselspule einen sehr hohen pfeifenden Ton wahrnehmen, der immer ein sehr gutes Zeichen dafür war, daß in der Röhre die Schwingungen einsetzten. Hielt man ein hochohmiges Telephon (3600 Ohm) an das Ohr, während die Zuleitungslitze frei in der Luft hing, so hörte man in der Nähe des Senders denselben Ton, der an Stärke wesentlich zunahm, wenn man den einen Litzepol mit dem Finger berührte oder mit ihm irgendeinen Metallteil (Stativrohr des Senders) berührte. Wie dieser hohe Ton, bzw. die Telephonströme zustande kommen, ist noch nicht geklärt, auch ist mir nicht bekannt, ob bei irgendwelchen anderen Gelegenheiten ähnliche Erscheinungen beobachtet wurden.

Aufnahme von Resonanzkurven und Messung der Wellenlänge des Erregers nach der Methode der stehenden Wellen.

Bei der Aufnahme von Resonanzkurven blieb der Sender unverändert und nur der Linearempfänger wurde in seiner Länge variiert. Der benutzte Linearempfänger hatte die Form der Fig. 7. Auf einem kleinen Holzstativ war ein kurzes Querholz angebracht, das zwei Messinghülsen trug, in die als Wellenindikator ein gewöhnlicher Detektor gesteckt werden konnte.

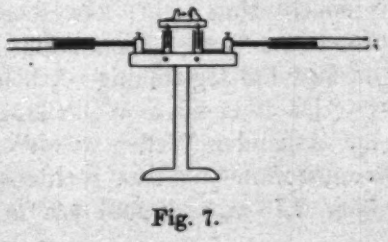


Fig. 7.

Benutzt wurden der Telefunkendetektor Type E D 149 und die dreiteilige Seibtzelle. Beide haben als Kontaktstelle Bronze-Pyrit und gehören zur Klasse der Thermodetektoren. Seitlich von den Steckhülsen und in leitender Verbindung mit ihnen befanden sich zwei Klemmschrauben, in die Messingdrähte als Empfangsantennen eingesteckt werden konnten. Über diese Drähte ließen sich zur Verlängerung Metallröhren schieben. Von den beiden Steckhülsen führte eine verdrillte Litze zu den Klemmen eines Galvanometers. Als solches diente bei der

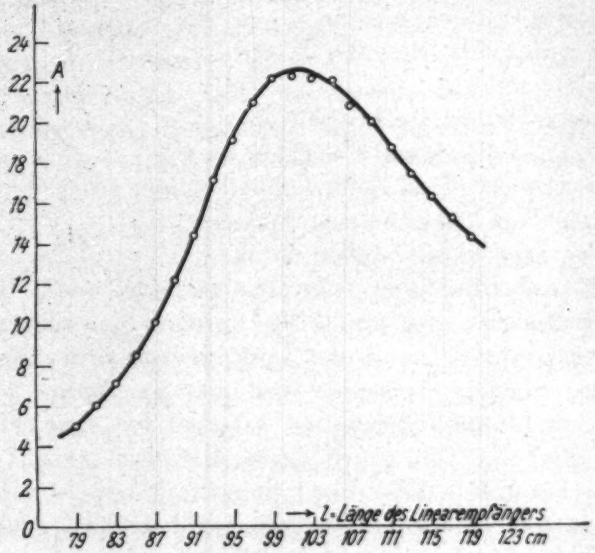


Fig. 8.

Aufnahme der Resonanzkurven und bei der Wellenlängenmessung ein Hartmann-Braunsches Drehspulgalvanometer in Kastenform mit Zeigerablesung und einer Empfindlichkeit von $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ Amp.

Fig. 8 gibt die graphische Darstellung einer Resonanzkurve wieder. Man sieht, wie überaus gut sich die einzelnen Meßwerte zu einer gleichmäßigen Kurve ergänzen und erkennt daraus das regelmäßige Arbeiten des Senders.

Die folgenden Wellenlängenmessungen nach der Methode der stehenden Wellen wurden im größten Zimmer des Instituts vorgenommen. Das rechteckig gebaute Zimmer war 8,60 m lang, 5,70 m breit und 4,25 m hoch. Um eine möglichst große

reflektierende Metallwand zu erhalten, wurde die eine Querwand des Zimmers nach vorheriger Glättung mit Aluminiumfolie in der Stärke von 0,09 mm beklebt. Die Größe der reflektierenden Fläche betrug 3,15 × 2,80 m. Der Sender wurde im Zimmer so aufgestellt, daß seine Erregerachse parallel zur Mitte der Reflexionswand lief. Die Erregerachse befand sich in einer Höhe von 2,15 m über dem Boden. Zwischen Wand und Sender konnte auf einem hochgestellten schmalen Tisch längs einer Meßlatte der oben beschriebene Linearempfänger

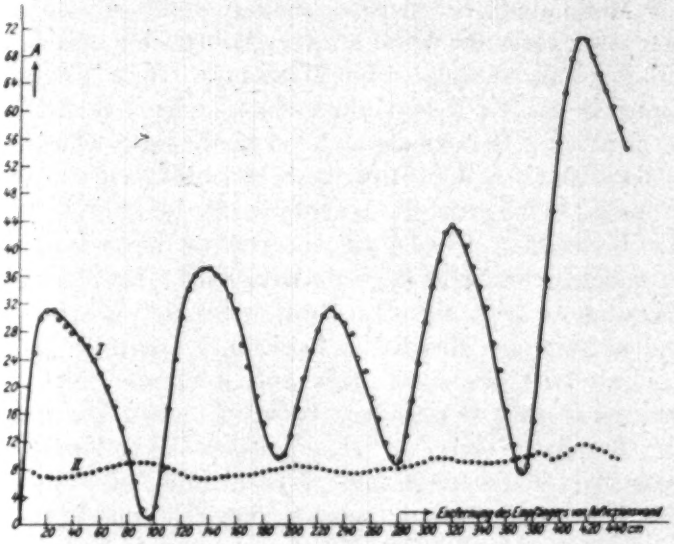


Fig. 9.

in der Äquatorebene des Senders so verschoben werden, daß seine Antennenstäbe in gleicher Höhe wie die Erregerachse und parallel zu dieser und der Wand sich befanden.

Vorstehende Fig. 9 gibt die graphische Darstellung der erhaltenen Kurve einer stehenden Welle wieder. Der Sender war als Hertzscher Oszillator ausgebildet. Durchmesser der Kugeln an den Enden: 7 cm; Entfernung der Kugelmitten: 51 cm; Entfernung Sender—Wand: 6,30 m (gleich ungefähr $7/2\,\lambda$); $J_h = 1{,}105$ Amp., $E_g = 225$ Volt, $J_g = 0{,}042$ Amp., $J_a = 0{,}014$ Amp. Länge des Linearempfängers = 1 m.

Bei der Betrachtung der Kurve I fällt zunächst auf, daß das dritte Maximum kleiner ist als die übrigen, deren Ordinaten

mit wachsender Entfernung von der Wand zunehmen. Der Grund hierfür scheint in einem störenden Einfluß der Zimmerdecke zu liegen. Es befand sich nämlich unter der Decke über der Stelle des dritten Maximums parallel zur Reflexionswand ein eiserner Träger. Durch sein Vorhandensein ist wohl auch zu erklären, daß der Ordinatenwert des dritten und vierten Minimums wesentlich größer ausgefallen ist als beim folgenden fünften.

Bei Betrachtung der Kurve fällt ferner sofort auf, daß die Maximumstellen nicht genau in der Mitte zwischen zwei benachbarten Minimumstellen liegen, sondern daß sie mehr oder weniger stark gegen die Wand hin verschoben sind. Am stärksten ist dies der Fall bei dem ersten Maximum. Diese Erscheinung, daß speziell das erste Maximum einer stehenden elektrischen Welle gegen die Reflexionswand verschoben ist, wurde zuerst wohl von Karl F. Lindman[1]) beobachtet und später von Hammer[2]) sowie von H. Herrmann[3]) bei ähnlichen Messungen bestätigt. Lindman untersuchte diese Erscheinung genauer und findet dafür folgende Erklärung: Die Verschiebung des Maximums tritt nur dann auf, wenn der Empfänger, im folgenden kurz als Resonator bezeichnet, schwach gedämpft ist, und sie tritt besonders stark auf, wenn der Resonator in Resonanz mit dem Sender sich befindet. Es gehen dann von den im Resonator erregten Schwingungen Sekundärwellen aus, die von der Wand reflektiert werden und ihrerseits wieder auf die Schwingungen im Resonator einwirken und je nach dem Abstand desselben von der Wand die in ihm stattfindenden Schwingungen verstärken oder schwächen.[4]) Das Ergebnis ist eine Verschiebung des Maximums nach der Reflexionswand zu, die um so größer ist, je geringer die Dämpfung des Resonators ist. Da Lindman bei seinen Versuchen einen Oszillator benutzte, der gedämpfte Schwingungen lieferte, konnte er eine Verschiebung des zweiten Maximums nicht wahrnehmen, da die Amplituden der Sekundärwellen nicht groß genug waren, um auf eine größere Entfernung hin noch eine Wirkung aus-

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. 7. S. 824. 1902.

2) M. Hammer, Dissertation Halle 1910; Berichte der D. Phys. Gesellsch. 13. S. 27. 1911.

3) H. Herrmann, Dissertation Halle 1913.

4) Ausführliches siehe Lindman a. a. O. S. 837 ff.

zuüben. Der von mir benutzte Röhrensender lieferte jedoch reine ungedämpfte Schwingungen und ist in Fig. 9 auch eine deutliche Verschiebung des zweiten bzw. dritten Maximums wahrzunehmen. Diese Verschiebung des zweiten und dritten Maximums verschwand sofort, wenn der Empfänger nicht mehr in Resonanz mit dem Sender war.

Nach der Theorie von Lindman mußte sich die Verschiebung der Maximumstellen vermeiden lassen, wenn man die Dämpfung des Empfängers vergrößerte, was am bequemsten dadurch geschah, daß man das Joulesche Dekrement des

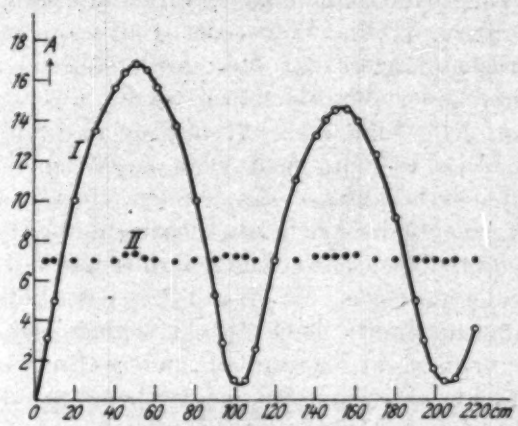


Fig. 10.

Empfängers vergrößerte, die Energie der Resonatorschwingungen also in stärkerem Maße in Wärme verwandelte, als dies ja bereits im Detektor geschah. Es wurde deshalb in die beiden Antennenstäbe des Empfängers je ein 10 cm langer, 0,05 mm starker Eisendraht eingeschaltet. Kurve I in Fig. 10 gibt die graphische Darstellung einer stehenden Welle, die mit dem abgeänderten Empfänger aufgenommen wurde. Von einer Verschiebung der Maximumstellen ist nichts mehr wahrzunehmen. Die Kurve zeigt einen ganz gleichmäßigen Verlauf. Aus einer Reihe solcher Kurven wurde die Wellenlänge des Erregers bestimmt; sie ergab sich für den Hertzschen Sender zu $\lambda = 206$ cm (Kugeldurchmesser 7 cm, Abstand der Kugelmitten 53 cm), und für den Abrahamschen stabförmigen Erreger zu $\lambda = 207$ cm. (Ganze Länge des Erregers 89 cm.)

Es ist also von großer Wichtigkeit, bei solchen Wellen-

längenmessungen mit einem stark gedämpften Empfänger zu arbeiten, um eine möglichst objektive Darstellung der elektrischen Energieverteilung zu erhalten. Man ist dann vor allem auch sicher, wie von H. Herrmann[1]) nachgewiesen wurde, daß die gemessene Kurve der stehenden Welle die Wellenlänge des Oszillators angibt und nicht durch die Eigenwellenlänge des Resonators beeinflußt wird, daß also die Erscheinung der multiplen Resonanz ausgeschlossen ist.

Es soll hier noch auf folgende Erscheinung aufmerksam gemacht werden. In Fig. 9, die uns die Ausbildung der stehenden Welle bei Benutzung ungedämpfter Empfänger wiedergibt, stellt Kurve II die Werte der Galvanometerausschläge des Vergleichsempfängers dar, der doch während der ganzeu Messung unverändert an derselben Stelle des Raumes sich befand. Man sieht, daß diese Ausschläge ebenfalls periodisch schwanken. Dies ist nun nicht etwa ein Zeichen dafür, daß sich die Betriebsverhältnisse des Senders irgendwie änderten, denn die Werte ergaben sich bei mehreren Messungen immer wieder, sondern diese Schwankungen sind nur auf einen Einfluß des anderen, gegen die Wand hin verschobenen Empfängers zurückzuführen; denn die Ausschläge des Vergleichsempfängers nehmen ab, wenn der andere Empfänger in ein Maximum rückt, also seine Sekundärwellen besonders intensiv werden. Benutzt man gedämpfte Empfänger, so verschwinden diese starken Schwankungen des Vergleichsempfängers sofort. (Siehe Kurve II in Fig. 10.)

Ein interessantes Ergebnis fand sich noch bei den Vorversuchen zu obigen Wellenlängenmessungen. Es zeigte sich, daß die Entfernung r des Senders von der Reflexionswand von Einfluß auf die Ausbildung der stehenden Welle ist. Befindet sich der Sender im Abstand eines ungeraden Vielfachen der Viertelwellenlänge — steht er also in einem Schwingungsbauch — so sind die Ordinaten der Maxima der stehenden Welle am größten und werden wesentlich kleiner, wenn man den Sender um $\lambda/4$ aus dieser Lage verschiebt. Man erkennt dies deutlich aus den Kurven der Fig. 11. Die Ordinatenwerte der Maxima werden um so kleiner und die Ordinaten der Minimastellen um so größer, je näher der Sender an die Wand heranrückt. Man vermutet zunächst das Gegenteil. Die Ausbildung

1) A. a. O. S. 37 ff.

der stehenden Welle wird aber um so schlechter, je näher der Sender an der Reflexionswand steht. Es war leider nicht möglich, die Messungen mit großer Genauigkeit durchzuführen, da sich der Sender nicht exakt und gleichmäßig verschieben ließ. Da jedoch der Sender ganz ungedämpfte Wellen ohne Oberschwingungen ausstrahlt, müßte es möglich sein, daß bei genauer Einstellung des Senders in eine Knotenstelle man überhaupt keine Ausbildung einer stehenden Welle erhält. Es werden hierüber zurzeit im Gießener Institut genauere Versuche angestellt, denn meines Wissens sind stehend elektrische Wellen unter Benutzung eines ungedämpften Erregers noch nicht untersucht worden.

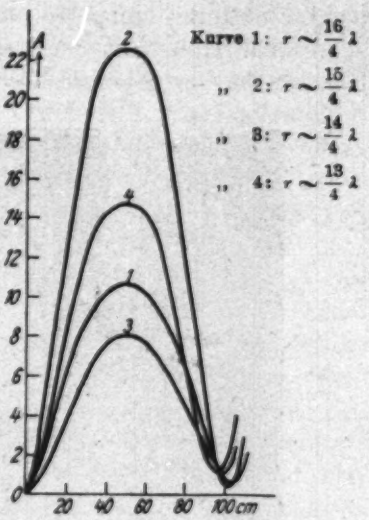


Fig. 11.

Bau der Empfangsapparatur für die Messungen im Strahlungsfelde.

Um das Strahlungsfeld des Senders genau auszumessen, war ein Empfänger nötig, der folgenden Hauptbedingungen Genüge leistete. Der ganze Empfänger mußte sich schnell und bequem in jedem Punkt in der Horizontalebene des Erregers einstellen lassen, wobei die Koordinaten dieses Punktes bekannt sein mußten; er mußte sich ferner um eine senkrechte Achse drehen lassen, um die elektrische Kraft des Feldes in jeder Richtung messen zu können und durfte dazu nicht zu große Dimensionen annehmen, damit das Strahlungsfeld möglichst wenig verzerrt wurde.

Zur Erfüllung der ersten Bedingung wurde in folgender Weise verfahren (Fig. 12). Um das senkrechte Stativrohr des Senders als Achse ließ sich eine 3 m lange kräftige Holzlatte leicht drehen. Am anderen Ende der Latte befanden sich zwei durch Querstücke verbundene Holzstützen, die der Latte als Fuß dienten. Hierdurch wurde erreicht, daß diese bequem in

einer Höhe von etwa 45 cm über dem Boden um den Sender herumbewegt werden konnte. Auf der mit einem Maßstab versehenen Latte ließ sich ein Reiter verschieben, der in senkrechter Stellung einen Holzstab trug, auf dessen oberem Ende in gleicher Höhe mit der Erregerachse des Senders eine runde Holzscheibe von 20 cm Durchmesser befestigt war. Auf dieser

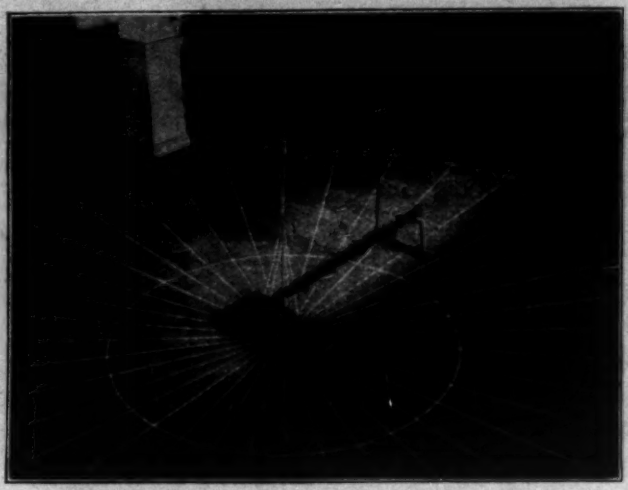


Fig. 12.

Scheibe, die mit einer Gradteilung versehen war, ließ sich ein Linearempfänger, in ähnlicher Ausführung wie Fig. 7, um eine senkrechte Achse drehen. Eine gedrillte Doppellitze, die in der Achse verlegt war und an dem Holzstab nach unten führte, bildete die Verbindung des Detektors mit dem Galvanometer. Als solches diente bei sämtlichen späteren Messungen ein Drehspulinstrument von Hartmann & Braun, das Fadenaufhängung, aber direkte Zeigerablesung hatte. Seine Empfindlichkeit war $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ Amp./Skt. Mit dieser Empfangsanordnung waren zunächst die oben aufgestellten Bedingungen erfüllt. Der ganze Empfänger ließ sich in der Horizontalebene nach jedem Punkt hin bewegen. Die Holzlatte, die das Stativ trug, diente als Radiusvektor und an einer auf dem Boden aufgezeichneten Winkeleinteilung konnten jederzeit die Polarkoordinaten des Empfängerstandortes genau abgelesen werden.

Beim ersten Arbeiten mit dem so gebauten Empfänger zeigten sich nun noch große Störungen. Wurde der Empfänger

an irgendeiner Stelle des Feldes um 360° gedreht, so ergaben sich bei den Stellungen 0° und 360°, die doch vollkommen identisch waren, verschiedene Galvanometerausschläge. Nach langem Suchen fand sich der Fehler darin, daß bei der Drehung die Galvanometerlitze etwas zusammengedrillt wurde. Die ganze Litze bildete aber gewissermaßen einen Kondensator, der parallel zum Detektor lag. Durch das Zusammendrillen der Litze bei der Drehung des Empfängers wurde die Kapazität dieses Kondensators durch Annähern der Einzeldrähte vergrößert. Infolgedessen ging ein entsprechend größerer Teil der Schwingungen, die im Empfänger entstanden, in den Kondensator, und im Detektor wurde ein entsprechend geringerer Gleichstrom erzeugt. Versuche, die gedrillte Litze durch zwei einzelne in größerem Abstand voneinander geführte Drähte zu ersetzen, vergrößerte zwar zunächst durch Verringerung der Kondensatorwirkung die Empfindlichkeit des Empfängers, jedoch änderten sich die Galvanometerausschläge bei der kleinsten Verschiebung der Zuleitungsdrähte. Es wurden schließlich, um den elektrischen Schwingungen den Weg in die Litze zu versperren, kleine Drosselspulen in die Leitung zwischen Detektor und Litze eingeschaltet. Es änderte sich jetzt der Galvanometerausschlag bei einer Drehung des Empfängers um 360° nicht mehr. Gleichzeitig war durch die Einschaltung der Spulen der Empfänger wesentlich empfindlicher geworden; denn sämtliche im Empfänger auftretende Schwingungen mußten nun durch den Detektor gehen.

Es ergaben sich aber bei einer Drehung des Empfängers um 180° ebenfalls verschiedene Galvanometerausschläge, die theoretisch nicht vorhanden sein durften und sich auch nicht durch die eingebauten Drosselspulen beseitigen ließen. Da die Antennenstäbe vollkommen gleich waren, konnte der Fehler nur im Detektor selbst liegen; ein einfaches Umstecken des Detektors ergab in der Tat bereits verschiedene Galvanometerausschläge. Der benutzte Telefunkendetektor der Type E D 149 war zu unsymmetrisch gebaut und erst durch Verwendung einer besonderen Art von Detektoren, wie sie von der Firma K. Sannig-Berlin während des Krieges gebaut wurden, ließ sich der Fehler am Empfänger beseitigen. Diese Detektoren haben die Form eines Stäbchens (Fig. 13). Eine kleine Hartgummihülse *a* ist durch zwei Metallstücke *b* an ihren Enden

verschlossen. In dem einen Metallstück ist der Pyritkristall *c* eingelassen, während in dem gegenüberliegenden Metallstück eine feine Schraube *d* es ermöglicht, die Bronzespitze *e* mit verschiedenem Druck gegen den Pyritkristall zu drücken. Unter Benutzung eines solchen Detektors erhielt der Empfänger

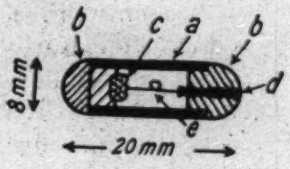


Fig. 13.

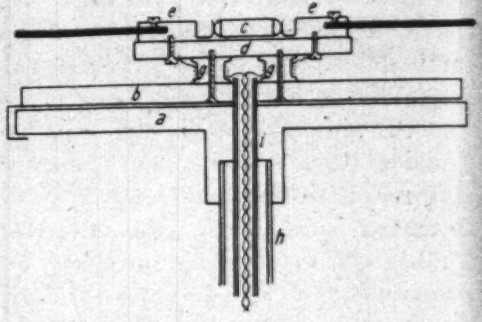


Fig. 14.

folgende endgültige Gestalt, wie sie Fig. 14 im Schnitt zeigt. Auf einem kleinen Fiberstück *d* ist in der Mitte die Detektorpille *c* zwischen zwei Federn eingeklemmt, die in Verbindung mit zwei rechteckigen Metallstücken *e* stehen, die je eine Längsbohrung zur Aufnahme der Antennenstäbe tragen. Das Fiberstück ist unter Zwischenschaltung der beiden Drosselspulen *g* auf die Holzleiste *b* aufgeschraubt. Diese Holzleiste *b* besitzt als senkrechte Achse eine Glasröhre *i* und kann mittels dieser auf der runden Holzscheibe *a* gedreht werden. Letztere ist statt wie früher auf einem Holzstab auf einer starken Glasröhre *h* befestigt, die den ganzen Empfänger trägt. Trotzdem dieser Empfänger sehr symmetrisch gebaut war, ergaben sich noch immer kleine Verschiedenheiten der Galvanometerausschläge bei einer Drehung des Empfängers um 180°.

Messung der Beziehung zwischen Galvanometerausschlag und wirksamer elektrischer Feldstärke.

Für die weiter unten ausgeführten Messungen im Strahlungsfelde des Erregers, die ja mit der theoretischen Berechnung verglichen werden sollten, war es von größter Wichtigkeit festzustellen, ob die Galvanometerausschläge des Empfängers der elektrischen Feldstärke direkt proportional sind, oder sich mit dem Quadrat oder sonst einer anderen Potenz der Feldstärke ändern. Da der verwandte Pyritdetektor zur Klasse

der Thermodetektoren gehört, war anzunehmen, daß die Galvanometerausschläge dem Quadrat der elektrischen Kraft des Feldes proportional seien. Um dies festzustellen, wurde folgender Versuch gemacht.

In einer Entfernung r vom Sender wurde in der Äquatorebene ein gedämpfter Linearempfänger in der zur Verbindungslinie von Sender und Empfänger vertikalen Ebene gedreht. War der Empfänger zunächst der Senderachse parallel, so wirkte auf ihn die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$. Wurde er um den Winkel a gedreht, so wirkte nur noch die elektrische Kraft $\mathfrak{E} \cdot \cos a$ auf ihn ein. Folgende Tabelle gibt die bei zwei Messungen erhaltenen Werte:

	$r = 1{,}8$ m			$r = 2{,}2$ m		
a	A	$\sqrt{A}$	$\mathfrak{E}$	A	$\sqrt{A}$	$\mathfrak{E}$
0°	14	3,74	3,74	9,95	3,15	3,15
30°	10,25	3,2	3,21	7,0	2,66	2,70
45°	7,0	2,64	2,64	4,8	2,19	2,2
60°	3,5	1,87	1,87	2,4	1,54	1,57
90°	0	0	0	0	0	0

A = gemessener Galvanometerausschlag;
$\mathfrak{E}$ = berechnete elektrische Kraft.

Man muß also aus dem gemessenen Galvanometerausschlag die Quadratwurzel ausziehen; dann stimmen die Meßwerte sehr genau mit den berechneten Werten überein. Die Galvanometerausschläge sind also proportional dem Quadrate der elektrischen Kraft des Feldes. Dieses Ergebnis bestätigte sich auch bei den folgenden Messungen.

Messung der Abnahme der elektrischen Kraft mit wachsender Entfernung vom Sender.

Im folgenden wurde die Abnahme der elektrischen Kraft mit zunehmender Entfernung vom Sender gemessen und zwar einmal in der Äquatorebene, das andere Mal in Richtung der Erregerachse. In beiden Fällen wurde die Komponente $\mathfrak{E}_z$ der elektrischen Kraft gemessen, die parallel zur Erregerachse des Oszillators schwingt.

1. Messung der Abnahme der elektrischen Kraft in der Äquatorebene.

r	A_v	A				A_m	$\sqrt{A_m}$	$\mathfrak{E}_z$	Δ
100 cm	8,0	38,5	38,5	38,0	38,0	38,25	6,18	6,18	0
150	8,0	21,5	21,5	22,0	21,5	21,62	4,65	4,20	+ 0,45
200	8,0	13,0	12,5	13,0	12,5	12,75	3,56	3,19	+ 0,37
250	8,0	6,5	6,25	6,5	6,4	6,41	2,53	2,57	− 0,04

Hierbei bedeutet:

r = Entfernung des Empfängers vom Sender,
A = Galvanometerausschlag des Empfängers,
A_v = Galvanometerausschlag des Vergleichsempfängers,
A_m = Mittelwert aus A.

In der Tabelle sind neben den gemessenen Werten auch die berechneten Werte $\mathfrak{E}_z$ eingetragen. Für $\mathfrak{E}_z$ gilt die Gleichung

$$\mathfrak{E}_z = - C \cdot \sin(\omega + \gamma),$$

wo

$$(1)\quad C = \frac{e_0 l}{r^3} \cdot \sqrt{(2 - 3\sin^2\vartheta + \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2 \cdot \sin^2\vartheta)^2 + (2 - 3\sin^2\vartheta)^2 \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2}.$$

Es bedeutet hier $\mathfrak{E}_z$ die Komponente der elektrischen Kraft parallel zur Erregerachse in einem Punkte, der vom Erregermittelpunkt die Entfernung r hat, wobei der Radiusvektor r mit der Erregerachse den Winkel ϑ einschließt. e_0 ist die maximale Ladung des Hertzschen Erregers von der Länge l.

In der Äquatorebene ist $\vartheta = 90^0$; setzt man noch $\lambda = 2$ m, so folgt:

$$C = \frac{e_0 l}{r^3} \sqrt{(\pi^2 r^2 - 1)^2 + \pi^2 r^2}.$$

Aus dieser Gleichung wurden die Werte für $\mathfrak{E}_z$ in obiger Tabelle berechnet, indem für $e_0 \cdot l$ der willkürliche Wert 0,65 eingesetzt wurde. Die berechneten und gemessenen Werte stimmen verhältnismäßig gut überein, soweit dies überhaupt die Meßgenauigkeit zuläßt. Der Wert $e_0 l$ wurde so gewählt, daß der für $r = 100$ cm gemessene Wert von $\sqrt{A_m}$ mit dem berechneten Wert von $\mathfrak{E}_z$ übereinstimmt. Es ergibt sich dann

$$e_0 = \frac{0{,}65}{l} \quad \text{und da } l = 53 \text{ cm}$$

$e_0 = 1{,}226$ elektrostatische Einheiten $= 367{,}8$ Volt.

Dieser Wert von 367,8 Volt stellt die maximale Ladung des Hertzschen Erregers dar. Der Elektronenröhre wurde eine Gleichstromspannung von 225 Volt zugeführt, doch schaukelt sich diese während der Schwingung zu einem beträchtlich höheren Werte empor. Der obige Wert ist also durchaus wahrscheinlich. Die maximale Ladung am Erreger direkt zu messen ist sehr schwer, wenn man nicht Gefahr laufen will, die Erregerverhältnisse durch irgendwelche Meßanordnungen zu stören.

Bei der Messung der Abnahme der elektrischen Kraft des Erregers in Richtung der Erregerachse ergaben sich folgende Werte.

r	A_v	A			A_m	$\sqrt{A_m}$	C_z	Δ
100	7,8	13,5	13,5	13,5	13,5	3,67	4,32	− 0,65
150	7,8	1,5	1,55	1,5	1,5	1,22	1,80	− 0,58
200	7,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,03	− 0,03
250	7,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,77	0,69	+ 0,08

Die berechneten Werte folgen aus Gleichung (1), wenn man $\vartheta = 0^0$ und $\lambda = 2$ m einsetzt. Es ist dann:

$$C = \frac{e_0 l}{r^3} \sqrt{4 + 4\pi^2 r^2}.$$

Auch hier wurde $e_0 = 0{,}65$ gesetzt. Die gemessenen Werte stimmen für $r = 100$ und 150 cm schlecht mit den berechneten Werten überein. Der Grund hierfür scheint in einer Störung des Senders durch den sehr nahe herangerückten Linearempfänger zu liegen, der gewissermaßen direkt die Erregerachse verlängerte. Zur Vermeidung sonstiger Störungen wurden obige Messungen im Freien ausgeführt.

Ausmessung einer elliptischen Schwingung der elektrischen Kraft im Strahlungsfelde des Hertzschen Erregers.

Bei den vorhergehenden Messungen wurde die elektrische Kraft an Stellen des Strahlungsfeldes gemessen, wo sie eine geradlinige Schwingung ausführt. An anderen Stellen des Feldes führt sie nun im allgemeinen eine elliptische Schwingung aus. Um eine solche zu messen, wurde der Linearempfänger an verschiedenen Stellen in der Horizontalebene des Erregers um 360° gedreht und die Galvanometerausschläge für ver-

schiedene Richtungen abgelesen. Aus je zwei sich entsprechenden Galvanometerausschlägen, also etwa bei 0° und 180° oder 40° und 220°, die ja theoretisch einander gleich sein mußten, es jedoch wegen der oben erwähnten Empfängerunsymmetrie nicht immer waren, wurde das arithmetische Mittel genommen. Aus dem so erhaltenen Wert wurde die Quadratwurzel gezogen, die ein Maß für die Größe der elektrischen Kraft in der durch die Stellung des Empfängers gegebenen Richtung ergab. Die Schwankungen des Erregers, gemessen am Vergleichsempfänger

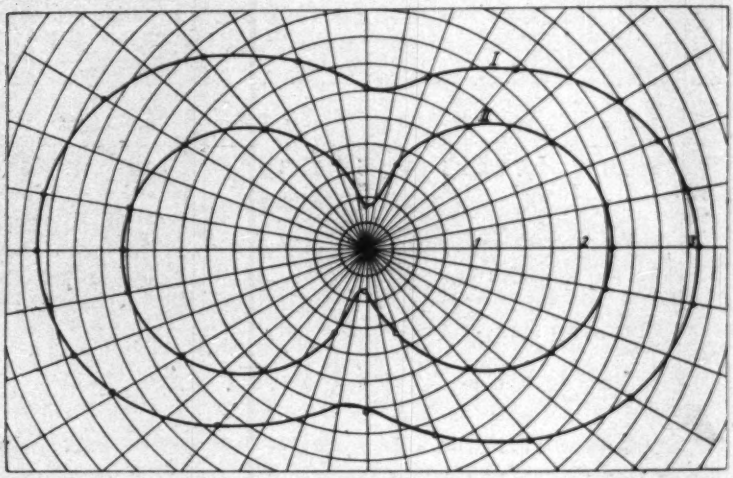


Fig. 15.

waren gering genug, um eine Korrektur der Angaben des Versuchsempfängers nicht nötig erscheinen zu lassen. Trägt man die Werte für die Größe der elektrischen Kraft bei der Drehung an einem Punkt des Feldes in Polarkoordinatenpapier auf, so erhält man Kurven von der Form der Fig. 15. Der Endpunkt des elektrischen Kraftvektors durchläuft bei einer Drehung um 360° nicht etwa eine Ellipse, sondern eine Kurve, die sehr an eine Cassinische erinnert. Die Einschnürung in Richtung der kleinen Achse ist um so stärker, in je größerer Entfernung vom Sender man die Messungen ausführt. Dies ist auch aus den beiden Kurven Fig. 15 zu ersehen. Kurve I ist aufgenommen an dem Punkt des Strahlungsfeldes: $r = 50$ cm, $\vartheta = 70°$, Kurve II am Punkt $r = 100$ cm, $\vartheta = 70°$.

Die Deutung der Kurven ergibt sich ohne weiteres aus der Annahme, daß die elektrische Schwingung an der betreffenden Stelle eine elliptische Schwingung ist, die man sich aus zwei zueinander senkrechten, um eine Viertelperiode gegeneinander verschobenen Schwingungen zusammengesetzt zu denken hat. Bezeichnet man mit x die Schwingung längs der großen, mit y die längs der kleinen Achse, mit a und b die Amplituden, so ist für eine beliebige Zeit t die Schwingung darstellbar durch die beiden Gleichungen:

$$(1) \qquad \begin{cases} x = a \cdot \sin \dfrac{2\pi t}{T}, \\ y = b \cdot \cos \dfrac{2\pi t}{T}. \end{cases}$$

Bedeutet R die Schwingungsamplitude in Richtung eines Radiusvektors der mit der Ellipsenhauptachse den Winkel φ einschließt, so gilt die Gleichung:

$$R \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \varepsilon\right) = x \cdot \cos\varphi + y \cdot \sin\varphi,$$

wo ε die Phasendifferenz bedeutet. Mit Bezug auf Gleichung (1) folgt nach einiger Umformung:

$$(2) \qquad R = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2} + \frac{a^2 - b^2}{2} \cos 2\varphi}.$$

Berechnet man nach Gleichung (2) die Kurven, indem man aus den gemessenen Kurven die Werte für a und b entnimmt, so fallen gemessene und berechnete Kurven fast völlig zusammen. Die folgende Tabelle gibt eine Gegenüberstellung gemessener und berechneter Werte für die beiden Kurven der Fig. 15.

Kurve	φ =	5°	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°	85°
I	berechn. Wert	3,08	3,01	2,87	2,67	2,43	2,15	1,88	1,64	1,50
	gemess. Wert	3,08	3,0	2,86	2,74	2,39	2,17	1,87	1,70	1,53
II	berechn. Wert	9,01	8,61	7,96	7,07	5,99	4,75	3,43	2,1	1,61
	gemess. Wert	9,08	8,66	7,96	—	5,93	—	3,42	—	1,61

Man erkennt das ausgezeichnete Übereinstimmen berechneter und gemessener Werte, was bei fast sämtlichen Messungen vorhanden war.

Die oben abgeleitete Gleichung (2) für R ist die Gleichung der Fußpunktskurve einer Ellipse mit den Halbachsen a und b. Hierunter versteht man die Kurve der Punkte, in welchen je ein von der Mitte gezogener Radiusvektor von einer Ellipsentangente rechtwinklig getroffen wird. Eine besondere Eigenschaft der Fußpunktskurve der Ellipse ist, daß bei ihr die Summe der Quadrate zweier, einen rechten Winkel miteinander bildender Radiusvektoren konstant und zwar gleich $a^2 + b^2$ ist. Auch dies bestätigte sich bei der Messung gut.

Die genaue Übereinstimmung dieser Beobachtungen mit der Berechnung ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, daß die Ausschläge des Galvanometers dem Quadrate der elektrischen Kraft proportional sind.

Es ist noch zu erwähnen, daß bereits 1887 H. Knoblauch bei einer „Untersuchung über die elliptische Polarisation der Wärmestrahlen bei der Reflexion von Metallen“[1]) ganz analoge Ergebnisse und Kurven erhielt.

Ausmessung des Strahlungsfeldes des Senders.

Im folgenden werden die Messungen beschrieben, durch die das Strahlungsfeld des Senders in seiner nächsten Umgebung ausgemessen wurde. Die sämtlichen Messungen wurden in der neuen Aula der Universität Gießen ausgeführt. Es war ja eine Hauptbedingung, in einem Raume zu arbeiten, in dem man möglichst frei war von allen lästigen Störungen, wie etwa Reflexion der Wellen an nahen Metallteilen oder Wänden. Die Messungen im Freien auszuführen, war leider zu schwierig, da der ganze Aufbau der Apparate sehr viel Zeit erforderte und die Apparate über Nacht nicht im Freien gelassen werden konnten. Ferner war die Unebenheit des Bodens überaus störend und verhinderte eine leichte Einstellung des Meßempfängers. Die Fig. 12 auf S. 28 gibt ein Bild von der Aufstellung der Apparatur in der Aula. Die kleinste Entfernung zwischen Sender und einer Wand (Brüstung der Galerie) betrug 4,5 m, also über 2 λ. Die einzelnen Messungen wurden derart ausgeführt, daß der Empfänger in einem bestimmten Abstand vom Sender um diesen herumgeführt wurde, indem er um je 10° verschoben wurde. An den einzelnen Punkten

1) Nova Acta d. kaiserl. Leop. Carol. deutsch. Ak. d. Naturf. 50. S. 487.

wurde dann die elektrische Kraft in verschiedenen Richtungen gemessen. Zu diesem Zweck wurde der Linearempfänger an Ort und Stelle um 360° gedreht und das Meßinstrument von 20° zu 20° abgelesen. Die Nullstellung des Empfängers war stets so, daß seine Richtung mit der des Radiusvektors zusammenfiel.

In dieser Weise wurde das ganze Strahlungsfeld des Senders ausgemessen. Die meisten Messungen wurden in einem Quadranten ausgeführt, in den drei übrigen wurden nur einige Kontrollmessungen angestellt, um die Symmetrie des ganzen Feldes zu untersuchen, die mit Ausnahme weniger Stellen sehr gut war.

1. Hertzscher Sender: $\lambda = 206$ cm.

Die Messungen wurden im ganzen an etwa 65 Punkten des Feldes vorgenommen. In Fig. 16 sind die Ergebnisse für einen Quadranten zusammengestellt. Die Zahlen an den einzelnen Punkten bedeuten das Verhältnis der Hauptachsen der Schwingungsellipsen. Die Schwingungsellipsen und unter Berücksichtigung ihres Achsenverhältnisses sind ihrer Lage zum Erreger eingezeichnet. Das gegenseitige Größenverhältnis der Ellipsen untereinander ließ sich nicht angeben, da die Empfindlichkeit des Empfängers durch Verlängerung seiner Antennenstäbe mit wachsender Entfernung vom Sender vergrößert werden mußte. Zu erwähnen ist noch, daß der Empfänger ungedämpft war, seine Länge eine Viertelwellenlänge fast nie überschritt und er also stets außer Resonanz mit dem Erreger war.

In seiner theoretischen Arbeit hat Caspar als angenäherte Kreisgebiete beim Hertzschen Oszillator diejenigen Gebiete bezeichnet, für die das Verhältnis der Hauptachsen der Schwingungsellipsen zwischen den Werten 1 und 2 liegt, die Schwingungsellipsen sich also der Kreisform nähern. Aus der Fig. 16 ersieht man sofort, daß diese Punkte in einem streifenförmigen Gebiet liegen, das sich in einer mittleren Entfernung von 0,5 m parallel der Erregerachse hinzieht. Nach den Berechnungen von Caspar, der seinen Ausführungen einen Sender mit der Wellenlänge 9,424 m zugrunde legte, liegen die Kreisgebiete in einem streifenförmigen Gebiet, das im Abstand von 2,20 m sich parallel der Erregerachse hinzieht.

Nun liegen aber die Kreisgebiete um so näher an dieser, je kleiner die Wellenlänge ist. In meinem Falle war $\lambda = 2{,}06$ m. Man muß also für diesen Fall die Casparschen Ergebnisse mit $2{,}06 : 9{,}424$ multiplizieren bzw. durch $9{,}424 : 2{,}06 = 4{,}57$ dividieren. Dann ergibt sich für den mittleren Abstand der Kreisgebiete von der Erregerachse der Wert 0,48 m, was mit den Messungsergebnissen sehr gut übereinstimmt. Die in der Fig. 16 eingezeichnete gestrichelte Kurve umgrenzt das Gebiet, in dem nach der theoretischen Berechnung von Caspar die

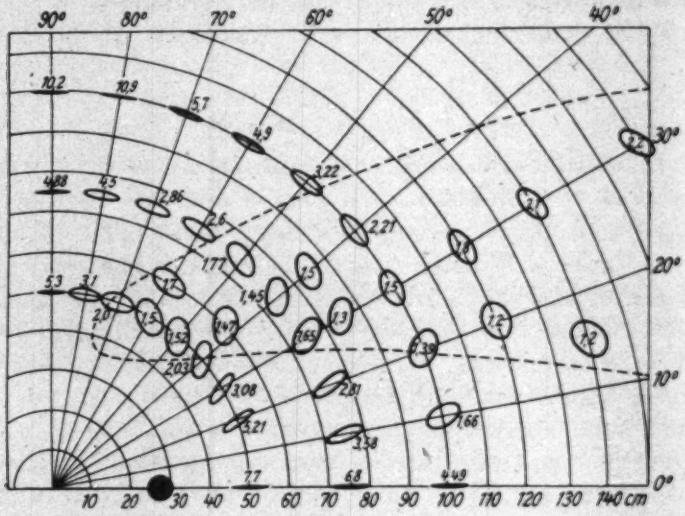


Fig. 16.

angenäherten Kreisgebiete liegen sollen. Wie man erkennt, fallen die bei der Messung gefundenen Kreisgebiete recht gut in das umgrenzte Gebiet und scheinen sich nur in etwas größerer Entfernung vom Sender der Erregerachse stärker zu nähern.

Was nun einen strengeren Vergleich der gemessenen und der von Caspar theoretisch berechneten Werte angeht, so ergibt sich zunächst folgendes. Caspar hat die Achsenverhältnisse a/b nur innerhalb einer Umgebung von 3 m bei seinem Erreger von 9,4 m Wellenlänge berechnet, das entspricht 0,65 m bei meinem Sender. Entnimmt man der Casparschen Arbeit die für $r = 2{,}29$ m, also 0,5 m in meinem Fall, berechneten Werte für a/b und vergleicht sie mit den gemessenen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

$\vartheta =$	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
von Caspar berechneter Wert	4,78	3,27	2,23	1,58	1,4	1,84	2,68
gemessener „	5,21	3,08	2,03	1,52	1,50	2,03	3,13

Für die Entfernungen $r = 75$ cm und $r = 100$ cm wurden von mir die Verhältnisse a/b nach den Casparschen Formeln berechnet.

Es ergibt sich dann folgende Zusammenstellung:

	$\vartheta =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$r = 75$ cm	a/b berechn.	5,6	2,81	1,94	1,20	1,21	1,76	2,88	3,60
	a/b gemess.	3,58	2,81	1,65	1,45	1,77	2,6	2,86	4,5
$r = 100$ cm	a/b berechn.	3,89	1,90	1,21	1,2	1,69	2,2	4,0	8,2
	a/b gemess.	1,66	1,39	1,5	2,21	3,22	4,9	5,7	10,9

Die gemessenen und berechneten Werte stimmen schlecht überein. Es fällt auf, daß die gemessenen Werte in der Nähe der Erregerachse kleiner, dagegen nach der Äquatorebene zu wesentlich größer sind als die berechneten. Eine genaue Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist auch nicht zu erwarten, denn die Casparschen Formeln setzen einen elektrischen Dipol von Dimensionen voraus, die unendlich klein gegen die Wellenlänge sind. Diese Bedingung ist hier bei den Versuchen natürlich nicht erfüllt, denn der verwandte Hertzsche Sender hatte eine Längenausdehnung von etwas über einer Viertelwellenlänge. Ferner ist sicher bei den Versuchen die räumliche Ausdehnung des Empfängers störend. Infolge seiner Längenausdehnung (dieselbe wurde zwischen 25 und 50 cm verändert) ist es sehr wohl möglich, daß derselbe nur den Mittelwert der elektrischen Kraft für eine größere Stelle angibt, und infolgedessen die Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung verdeckt wird.

In der folgenden Tabelle sind nochmals für eine Reihe von Punkten des Strahlungsfeldes die gemessenen großen und kleinen Achsen der Schwingungsellipsen, ihr Verhältnis a/b und der Neigungswinkel α des großen Achse gegen die Erregerachse des Senders zusammengestellt.

$\vartheta =$		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
	a	13,7	—	9,9	7,1	5,5	4,03	3,3	3,1	3,13	3,22
$r = 50$ cm	b	1,78	—	1,9	2,3	2,7	2,64	2,2	1,52	1,0	0,77
$l = 27$ cm	a/b	7,7	—	5,21	3,08	2,03	1,52	1,5	2,03	3,13	4,17
	α	0°	—	35°	50°	70°	90°	120°	160°	170°	180°
	a	4,53	4,70	4,5	3,8	3,63	3,91	4,15	4,3	4,5	4,35
$r = 75$ cm	b	0,77	1,31	1,6	2,3	2,5	2,2	1,6	1,5	1,0	0,89
$l = 35$ cm	a/b	5,88	3,58	2,81	1,65	1,45	1,77	2,6	2,86	4,5	4,88
	α	0°	20°	35°	55°	90°	130°	147°	160°	170°	180°
	a	3,13	3,16	3,35	4,8	6,4	7,75	8,7	9,19	9,72	10,1
$r = 100$cm	b	0,7	1,7	2,40	3,2	2,89	2,4	1,79	1,61	0,89	0,94
$l = 44$cm	a/b	4,49	1,66	1,39	1,5	2,21	3,22	4,9	5,70	10,9	10,7
	α	0°	30°	65°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°

l = Länge des Linearempfängers.

2. Abrahamscher Erreger. $\lambda = 2{,}08$ m.

In gleicher Weise wie beim Hertzschen Oszillator wurde auch das Strahlungsfeld des Abrahamschen stabförmigen Erregers ausgemessen. Seine ganze Länge betrug 89 cm. Bei den Messungen zeigte sich zunächst, daß der Abrahamsche Erreger mit wesentlich geringerer Intensität strahlte als der Hertzsche. Um hinreichend große Galvanometerausschläge zu erhalten, mußte der Empfänger wesentlich länger gemacht werden. Die Folge davon war natürlich, daß sich das Feld des Senders in nächster Nähe nicht ohne Störung ausmessen ließ, und daß vor allem der Empfänger nur Mittelwerte der elektrischen Kraft des Feldes lieferte.

Die Messungsergebnisse sind in der Fig. 17 graphisch wiedergegeben. Die erhaltenen Kreisgebiete liegen wieder streifenförmig parallel der Erregerachse. Es ergeben sich aber wesentlich besser ausgeprägte Kreisstellen, an denen das Verhältnis der Hauptachsen der Schwingungsellipsen nur 1,2, an manchen Stellen nur 1,18 und 1,09 beträgt. Nach den Berechnungen Caspars sollen im Strahlungsfelde des Abrahamschen Erregers wirkliche Kreispunkte vorkommen, die auf einer Linie parallel zur Erregerachse liegen. Diese Stellen bei der Messung zu finden, war infolge der Ausdehnung des Empfängers nicht möglich. Ein Vergleich der Meßergebnisse beim Abrahamschen Sender mit der Berechnung erschien mit Rücksicht auf die doch noch zu geringe Meßgenauigkeit nicht lohnend, zumal die Casparschen Überlegungen elliptische

Koordinaten zugrunde legen und die sich ergebenden Formeln noch wesentlich komplizierter sind als beim Hertzschen Erreger.

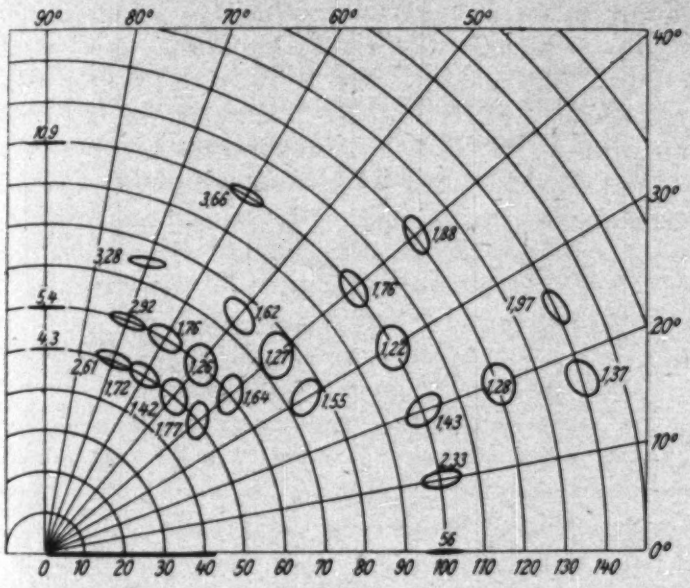


Fig. 17.

Zusammenfassung.

Es wird der experimentelle Aufbau eines Hertzschen und eines Abrahamschen Oszillators beschrieben, bei dem zur Schwingungserzeugung eine Elektronenröhre benutzt wird. Verschiedene Wege, die Wellenlänge der ausgestrahlten, ungedämpften Schwingungen genau einzuregulieren, werden angegeben.

Mit dem Sender werden Resonanzkurven aufgenommen und seine Wellenlänge wird mit Hilfe der Methode der stehenden Wellen bestimmt. Bei diesen stehenden Wellen ergibt sich beim Arbeiten mit ungedämpften Empfängern eine starke Verschiebung der Maximastellen nach der Reflexionswand hin, die bisher bei der Benutzung gedämpfter Wellen nur beim ersten Maximum beobachtet wurde. Beim Arbeiten mit gedämpften Empfängern bildet sich die stehende Welle regelmäßig aus. Ferner ergibt sich, daß die Ausbildung der stehenden Welle abhängig ist von der Entfernung des Senders von der Wand.

Es wird der Aufbau eines Empfängers beschrieben, der es ermöglicht, in jedem Punkte des Strahlungsfeldes des Senders die Größe der elektrischen Kraft des Feldes in beliebiger Richtung zu messen. Die sich beim Bau des Empfängers ergebenden Schwierigkeiten werden ausführlich geschildert.

Durch eine Messung wird festgestellt, daß die Galvanometerausschläge des Empfängers dem Quadrate der wirksamen elektrischen Kraft des Feldes proportional sind.

Die Abnahme der elektrischen Kraft des Feldes mit wachsender Entfernung vom Sender wird in der Äquatorebene sowie in der Richtung der Erregerachse des Senders gemessen und mit den theoretisch berechneten Werten verglichen.

Die elliptischen Schwingungen im Felde des Senders werden an einer großen Anzahl von Punkten ausgemessen. Als Kurve, die der Endpunkt des elektrischen Kraftvektors während einer Schwingung beschreibt, erhält man die Fußpunktskurve der Schwingungsellipse. Für ihr Zustandekommen wird eine theoretische Ableitung gegeben. Berechnete und gemessene Werte stimmen sehr gut überein.

Zum Schlusse wird das Strahlungsfeld des Hertzschen sowie des Abrahamschen Erregers in der nächsten Nähe des Senders ausgemessen, und es wird die Lage der ermittelten Kreisgebiete mit den theoretischen Ergebnissen der Casparschen Arbeit verglichen. Bei beiden Sendern liegen die Kreisgebiete in einem streifenförmigen Gebiet, das sich bei den benutzten Sendern von 2 m Wellenlänge in $^1/_2$ m Abstand parallel der Erregerachse hinzieht. Beim Hertzschen Sender finden sich keine absoluten Kreisgebiete, während dieselben beim Abrahamschen Sender schärfer ausgeprägt sind und an einzelnen Stellen sogar fast vollständige Kreisschwingungen sich ergeben.

Die vorliegende Arbeit ist eine Darstellung von Untersuchungen, die mit den Mitteln des Physikalischen Instituts der Universität Gießen ausgeführt wurden. Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. König, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie vor allem für die liebenswürdige Unterstützung und Beratung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 10. Januar 1922.)

3. *Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt;* von *Rudolf Suhrmann.*

(Auszug aus der Dresdner Dissertation, Juni 1921.)

§ 1. Einleitung.

Bei der an Metallen beobachteten Lichtelektrizität spielen die Gase eine doppelte Rolle, wie es sich Hrn. Hallwachs seinerzeit, angeregt von einem Versuchsergebnis des Hrn. Lenard[1]), durch die Tatsache aufdrängte, daß frischgereinigte Metalloberflächen nach dem Verbringen in ein kleines, geschlossenes Gefäß eine Lichtelektrizität ergeben, die zuerst etwas ansteigt und erst später, nach Überschreiten eines Höchstwertes, langsam ins Abfallen kommt. Dies führte zu der Auffassung, daß zwar einerseits die sich allmählich auflagernde Gasschicht eine Elektronen *absorbierende* Wirkung ausübt, andererseits aber das Einlagern von Gasmolekülen zwischen die Metallatome eine die Elektronenabtrennung *befördernde*.[2]) Diese Anschauung der primären Mitwirkung der aufgenommenen Gase beim lichtelektrischen Grundprozeß wurde durch eine Reihe von, bis auf eine, im hiesigen Physikalischen Institut durchgeführte Arbeiten[3]) in ihren Konsequenzen mit positivem Ergebnis verfolgt. Den Abschluß erhielten diese Untersuchungen durch vier weitere im hiesigen Institut ausgeführte Arbeiten[4]),

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. S. 490. 1903; vgl. auch W. Hallwachs, Lichtelektrizität § 34b.

2) W. Hallwachs, Abhandlung d. Isis (Dresden) 1909, S. 70. Über die weitere Literatur vgl. W. Hallwachs, Deutsch. Phys. Ges. **14**. S. 635. 1912.

3) Die Literatur ist zu ersehen aus den Zitaten der Arbeit von G. Wiedmann u. W. Hallwachs, Deutsch. Phys. Ges. **16**. S. 107—120. 1914.

4) K. G. Kober (im Feld gefallen), Maximum der Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts von Metall (W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. **16**. S. 95. 1915); F. Stumpf, Deutsch. Phys. Ges. **16**. S. 989—994. 1914;

welche den von der Theorie geforderten Verlauf der Lichtelektrizität bei Entgasung der Metalle — nämlich zuerst ein Ansteigen bis zu einem Maximum, veranlaßt durch das Weggehen der auf der Oberfläche adhärierenden Gasschicht, dann Abnehmen der Lichtelektrizität bis auf schließlich sehr kleine Werte infolge Entfernung des absorbierten Gases — experimentell verwirklichten und gegen die mannigfachen in der lichtelektrischen Zelle auftretenden Fehlerquellen durch deren eingehende Untersuchung einwandfrei sicherstellten. Das Schlußergebnis war (Simon), daß mindestens 99,9 Proz. der für Platin bei Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilberlampe erhaltenen Lichtelektrizität der Mitwirkung absorbierten Gases verdankt wird.

Eine weitere Folge der Theorie war, daß beim Entgasen einer Metallplatte die rote Grenze der Lichtelektrizität zuerst, beim Weggehen der *adhärierenden* Schicht, welches durch Glühen verhältnismäßig leicht und schnell vor sich geht, zu größeren Wellenlängen sich verschieben, aber mit fortschreitender Abgabe des absorbierten Gases wieder zu kleineren Wellenlängen zurückweichen müßte. Da die experimentelle Prüfung dieser Folge das Arbeiten mit spektral zerlegtem und energetisch ausgewertetem Licht notwendig machte, ließ sich damit die Untersuchung der Einwirkung der Entgasung auf die Lichtelektrizität für verschiedene Wellenlängen verbinden, was zu einer Vertiefung der Erkenntnis der Gaswirkung führte und die Frage zu erörtern gestatten mußte, bis zu welchem Wellenlängengebiet man mindestens fortschreiten muß, um lichtelektrische Wirkung auch bei gasfreiem Metall eventuell erwarten zu können. Eine diesbezügliche Untersuchung, welche von dem in den genannten Arbeiten gewonnenen Entgasungsverfahren des Platins durch Glühen im Leeren Gebrauch machen konnte und zur vollen Bestätigung der obengenannten Folgerungen führte, unternahm ich auf Anregung des Hrn. Geheimrat Hallwachs. Die Ergebnisse derselben gelangen im folgenden zur Darstellung.

M. Sende, Absorbiertes Gas und Lichtelektrizität der Metalle; Dissertation Dresden 1917 (Auszug: Phys. Zeitschr. 21. S. 562–563); H. Simon, Über den Einfluß absorbierten Gases auf die Lichtelektrizität; Dissertation Dresden 1920 (Auszug: Phys. Zeitschr. 21. S. 563–564. 1920).

§ 2. Aufgabe und Versuchsanordnung.

Da untersucht werden sollte, ob und wie sich die langwellige Grenze bei Platin mit dem Gasgehalt verschiebt, so mußte das Metall im besten Vakuum nach und nach durch Glühen von seiner Gasbeladung befreit und zwischendurch seine scheinbare spezifische Lichtelektrizität für verschiedene Wellenlängen gemessen werden. Die von der wechselnden Intensität der verwendeten Spektrallinien unabhängige Festlegung der roten Grenze verlangte außerdem eine nebenhergehende Bestimmung der Energie des auffallenden Lichtes. Hieraus ergab sich die folgende Versuchsanordnung.

Das von der Quecksilberlampe ausgestrahlte Licht wird durch den Kondensor gesammelt und tritt in einen Ultraviolettmonochromator von Fuess mit feststehenden Rohren und beweglichem Quarzdoppelprisma mit konstanter Ablenkung von 90° ein, der mittels einer in $\mu\mu$ geeichten Trommel auf bestimmte Wellenlängen eingestellt wird. In das Austrittsrohr M (Fig. 1) des Monochromators ist das Ansatzstück eines innen geschwärzten, seitlich mit zwei Stellschrauben versehenen Messingkastens geschoben, in dem die Thermosäule T hängt. Von dieser führt eine verdrillte Leitung zu einem Kugelpanzergalvanometer. Hinter dem Eintrittsspalt und vor der Thermosäule sind die Blenden Bl angebracht, um falsches Licht zu beseitigen. Zur Vermeidung von Störungen der Thermosäule durch Luftströmungen umgeben den Monochromator sowie den Thermosäulenbehälter mit Watte ausgepolsterte Kästen K. Auch der Stromkreis, in dem Thermosäule und Galvanometer enthalten sind, ist durch Watteeinpackung geschützt. Zwei Schirme halten die direkte Strahlung der Quecksilberlampe von der Anordnung fern.

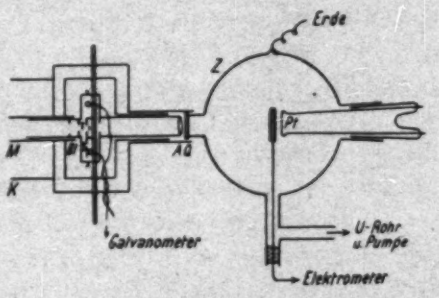


Fig. 1.

(Die Zelle Z ist um 90° gedreht gezeichnet.)

Eine Klappe am Kasten K vor dem Eintrittsspalt gestattet, das Licht vom Beobachtungsorte aus in den Mono-

chromator eintreten zu lassen, bzw. abzublenden. Neben der Thermosäule befindet sich der Austrittsspalt S, der durch Verschieben an deren Stelle in den Strahlengang gebracht werden kann. Zwischen ihm und der Zelle Z sitzt eine achromatische Quarzsteinsalzlinse A[1]), die in einem an der Rückseite des Thermosäulenkastens angeschraubten Ansatzrohr befestigt ist. Sie projiziert die im lichtelektrischen Spalt S erscheinende Linie auf die Mitte der in der Zelle befindlichen Platinfolie Pt von 25 mm Länge, 2,5 mm Breite und 0,01 mm Dicke. Die ausgelösten Elektronen werden vom Netz aufgefangen und durch eine auf Bernstein isolierte, elektrostatisch geschützte Leitung nach einem Hallwachsschen Quadrantenelektrometer geleitet, das durch einen Wollastondraht von 0,01 mm Dicke und 22 cm Länge auf die Empfindlichkeit von 1425 Skt./Volt bei einem Nadelpotential von 80 Volt gebracht war. Die ganze Anordnung isolierte vorzüglich, ein unbedingtes Erfordernis für so geringe Aufladungen, wie sie im Verlauf der Versuche erhalten wurden.

Von der lichtelektrischen Zelle führt ein seitlich angeschmolzenes Glasrohr über ein in fester CO_2 oder flüssiger Luft liegendes U-Rohr zu einer Gaedeschen Diffusionspumpe, der eine Sprengelsche Quecksilberpumpe als Vorpumpe dient. Zwischen Diffusionspumpe und U-Rohr zweigt ein Mc Leodmanometer ab, das bis auf 2.10^{-5} mm Druck abzulesen gestattet; sein Quecksilberfaden blieb bei dem ausgezeichneten Vakuum, das die Diffusionspumpe herstellte, stets etwa 15 mm in der Kapillaren hängen beim Senken der Kugel.

Neben der Zelle ist eine Glaskugel von etwas größerem Inhalt angesetzt, damit sich das beim Glühen der Folie austretende Gas möglichst schnell verteilt.

Als Zelle wurde die auch von Hrn. Simon[2]) benutzte, innen versilberte Glaskugel von 18 cm Durchmesser verwendet. Sie trägt vorn ein Ansatzrohr mit aufgekitteter Quarzplatte Q (Fig. 1) für den Lichteintritt, hinten einen eingeschliffenen Konus. Dieser hält mittels hindurchgeschmolzener Platinstifte zwei dicke Kupferstäbe, die Träger der Platinfolie.

1) Der durch Einschalten von A und Q entstehende Lichtverlust wird in § 3 bestimmt.

2) Simon, a. a. O.

Das letzterer gegenüberstehende Netz sitzt an einem Messingstab, welcher, durch Bernstein isoliert, in ein nach unten gerichtetes angeschmolzenes Rohr eingekittet ist.

An die Platinstifte sind die Zuleitungsdrähte des Glühstromkreises angeklemmt, in dem sich ein Regulierwiderstand zum Verändern der Stromstärke befindet; sie dienten zugleich zum Anlegen eines beschleunigenden Potentials von −240 Volt an die Platinfolie, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß dies zum Herstellen des Sättigungsstromes vollkommen zureichte. Als Glühstromquelle wurde auf 10 Volt heruntertransformierter Wechselstrom benutzt. Die Silberschicht an der Innenwandung der Zelle lag an Erde.

Als Lichtquellen dienten eine Quecksilberdampflampe aus Quarzglas von Heräus und ein Quarzbrenner von der Quarzlampengesellschaft in Hanau von besonders großer Lichtstärke; beide wurden mit dem Gleichstrom einer Akkumulatorenbatterie von 110 Volt betrieben und brannten mit vorzüglicher Konstanz.

Die Thermosäule hat einen inneren Widerstand von 4,5 Ω; dicht vor ihr befindet sich ein 0,5 mm breiter Spalt und neben diesem der schon erwähnte, gleich breite lichtelektrische Spalt; er kann zur Justierung um sein oberes Ende seitlich ein wenig gedreht und festgeschraubt werden. Spalt und Thermosäule sitzen an einem mit Führungsleisten versehenen Rahmen, der mit Hilfe eines Glasstabes hin- und hergeschoben wird, um je nach Bedarf Thermosäule oder lichtelektrischen Spalt in den Strahlengang zu bringen. Zur besseren Führung dient eine an den Leisten und am Messingkasten angebrachte Einschnappvorrichtung. Auch die Schutzkästen, in denen sich der Thermosäulenbehälter befindet, sind in den für den Glasstab vorhandenen Durchbohrungen mit Führungsvorrichtungen versehen, so daß man den Rahmen, ohne das Temperaturgleichgewicht zu stören, von außen hin- und herschieben kann, und stets Thermosäule bzw. lichtelektrischer Spalt an dieselbe Stelle treten. Beide Spalte lassen sich von der Rückseite des Messingkastens aus durch ein abschraubbares Ansatzrohr beobachten.

Die Thermosäule steht in Verbindung mit einem Du Bois-Rubensschen Kugelpanzergalvanometer mit dem leichten Magnetsystem und 10 Ω innerem Widerstand. Bei einer einfachen Schwingungsdauer von 4 Sek. ergab sich eine Empfind-

lichkeit von $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. bei 2,7 m Skalenabstand. Das Instrument ist zum Schutze gegen Erschütterungen nach der Methode von Julius aufgehängt. Da seine Empfindlichkeit nicht ganz konstant blieb, wurde sie während der Versuche von Zeit zu Zeit neu bestimmt und zwar jedesmal im ganzen Ausschlagsintervall. Bei sehr großen Lichtintensitäten schickte man gemessene Hilfsströme in entgegengesetzter Richtung durch Galvanometer und Thermosäule und bestimmte so die Strahlungsintensitäten durch Kompensation der Thermoströme.

§ 3. Justierung der Anordnung.

Besondere Sorgfalt mußte der Justierung der Thermosäule und des lichtelektrischen Spaltes zugewendet werden.

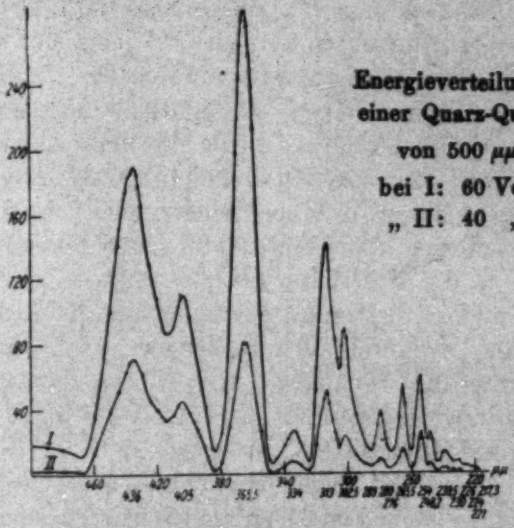
Nachdem der Eintrittsspalt am Monochromator und die beiden Austrittsspalte die gleiche Breite von 0,5 mm erhalten hatten, kam der die beiden letzteren tragende Rahmen in den Messingkasten, dessen Drehung Spaltbild und Thermosäulenspalt parallel machte. Der Monochromator war hierbei auf die blaue Linie 436 $\mu\mu$ eingestellt. Darauf schob man den Rahmen zur Seite, so daß der lichtelektrische Spalt in den Strahlengang trat, drehte diesen, bis er dem Spaltbild parallel war und schraubte ihn fest. Nun wurde der Rahmen mit Spalt und Thermosäule aus dem Messingkasten herausgenommen und der Beobachtungsspalt an der Rückseite der Thermosäule durch ein dünnes Kupferblech geschlossen, was ihre Trägheit bedeutend verringerte und störende Luftströmungen fernhielt. Die nicht vom regulären Strahlengang getroffenen Teile der Säule und des lichtelektrischen Spaltes verdeckten ebenfalls geschwärzte Metallplatten, so daß also die gesamte, durch letzteren fallende Lichtenergie auf die Thermosäule auftreffen mußte, wenn der Spalt zur Seite trat. Nachdem der Rahmen wieder in den Kasten eingesetzt und der Glasstab befestigt und in den Führungen gelagert war, verstellte man zunächst bei bestrahlter Thermosäule die linke der beiden am Messingkasten vorhandenen Anschlagschrauben bis zum maximalen Galvanometerausschlag; und dann bei zur Seite geschobener Thermosäule die rechte, bis eine hinter den lichtelektrischen Spalt gesetzte Kaliumzelle die maximale Intensität anzeigte. Beim Anschlagen des Rahmens an die linke der beiden Schrauben

mußte also die Linie auf die Thermosäule fallen, beim Anschlagen an die rechte der lichtelektrische Spalt, auf den fokussiert war, von der gesamten Linie erfüllt sein.

§ 4. Hilfsuntersuchungen.

1. Energieverteilung im Spektrum einer Quarz-Quecksilberlampe von 500 $\mu\mu$ bis 216 $\mu\mu$.

Um beurteilen zu können, welche Linien des Hg-Spektrums sich am besten für die folgenden lichtelektrischen Messungen eigneten, wurde zunächst das gesamte Spektrum von 500 bis 216 $\mu\mu$ energetisch ausgewertet. Das Ergebnis stellen die beiden Kurven Fig. 2 dar.



Energieverteilung im Spektrum einer Quarz-Quecksilberlampe von 500 $\mu\mu$ bis 216 $\mu\mu$
bei I: 60 Volt 3,12 Amp.
„ II: 40 „ 3,15 „

Fig. 2.

Kurve I ist bei 60 Volt und 3,12 Amp., Kurve II bei 40 Volt und 3,15 Amp. aufgenommen. Die Abszisse gibt die an der Trommel des Monochromators abgelesenen Wellenlängen an, die Ordinate die Galvanometerausschläge. Die Galvanometerempfindlichkeit beträgt $2{,}58 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

2. Absorption und Reflexion an Linse und Quarzplatte.

Das Einbringen der Linse A (Fig. 1) und der Quarzplatte Q in den Strahlengang hinter der Thermosäule hat zur Folge, daß die mit letzterer gemessene Energie um den in A und Q entstehenden Lichtverlust vermindert wird. Dies ließ sich

jedoch nicht umgehen, da ohne Linse nur ein geringer Bruchteil des aus S austretenden Strahlenbündels auf die Platinfolie Pt fiel, und außerdem die ganze Folie belichtet wurde, was wegen der verschiedenen Gasbeladung in der Mitte und an den Enden[1]) zu vermeiden war. Die Thermosäule bei der Energiemessung an die Stelle der Platinfolie zu bringen, war auch nicht angängig, da das Einbauen der Säule in die Zelle Störungen beim Glühen mit sich gebracht hätte.

Um nun die lichtelektrischen Messungen auf die mit der Thermosäule bestimmte Lichtintensität beziehen zu können, ermittelte man den Lichtverlust in A und Q auf lichtelektrischem Wege. Dabei kam eine Zelle mit genügend gealterter Al-Platte zur Anwendung; zwischen Netz und Platte lagen 280 Volt. Da das Umstellen der Zelle bei jeder neuen Wellenlänge (denn Linse und Quarzplatte mußten des Strahlenganges wegen an ihrer Stelle bleiben) beträchtliche Fehlerquellen in die Messungen gebracht hätte, wurde die lichtelektrische Wirkung, *bezogen auf die Intensitätseinheit* (in Galv. Anschl.), einmal unmittelbar hinter dem lichtelektrischen Spalt und ein zweites Mal nach dem Einschalten von Linse und Quarzplatte an der Stelle, an der sich später die Platinfolie befinden mußte, ermittelt; d. h. man bestimmte jedesmal die Lichtenergie mit der Thermosäule, wodurch auch Fehler aus den Veränderungen der Lampenintensität wegfielen, und bildete den Quotienten aus der Aufladung, bezogen auf die Intensitätseinheit, vor und hinter Linse und Quarzplatte. So ergab sich der Reduktionsfaktor R, mit dem alle folgenden lichtelektrischen Messungen in der großen Zelle Z (Fig. 1) zu multiplizieren sind, um den Einfluß der Absorption und Reflexion von Linse und Quarzplatte auszuschalten.

Die Tabellen I und II geben die Meßresultate wieder; sie entstanden also in folgender Weise: Nach der Bestimmung der Linienintensität n mit der Thermosäule schob man letztere mit Hilfe des Glasstabes zur Seite, so daß die vorher gemessene Lichtenergie durch den lichtelektrischen Spalt in die Zelle fiel und maß die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers mit der Stoppuhr in Skt. pro 10 Sek. Darauf kam die Thermosäule wieder in den Strahlengang, die Intensität einer weiteren Linie wurde ermittelt usw. Die Quotienten a/n der Aufladung

1) Vgl. H. Simon, a. a. O.

während 10 Sek. in Skalenteilen a und der Lichtintensität n ergeben nun die Lichtelektrizität, bezogen auf die Intensitätseinheit. Da die Galv.-Empf. bei den Versuchsreihen der Tabellen I und II nicht dieselbe ist, bedeutet $[a/n]$ a/n bei der Galv.-Empf. $2{,}77 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

Tabelle I. (Kurve 1 in Fig. 3.)

Linse und Quarzplatte im Strahlengang.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Galv.-A. n	Aufladung Skt.	Aufladung Sek.	Aufladung in 10 Sek. a	$\left[\frac{a}{n}\right]$
217,3	3,5	100	133,6	7,485	2,14
221	6,8	100	70,4	14,20	2,09
226	11,5	200	89,8	22,27	1,936
230	18,8	200	60,8	32,90	1,750
248,2	74,5	300	45,3	66,23	0,889
265,5	160,5	300	38,0	78,95	0,492
302,5	234,8	200	82,4	24,27	0,103
313	357,1	200	94,2	21,23	0,0595
334	59,9	10	66,9	1,495	0,02495

Galv.-Empf.: $2{,}77 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

Tabelle II. (Kurve 2 in Fig. 3.)

Linse und Quarzplatte nicht im Strahlengang.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Galv.-A. n	Aufladung Skt.	Aufladung Sek.	Aufladung in 10 Sek. a	$\frac{a}{n}$	$\left[\frac{a}{n}\right]$
217,3	3,3	300	67,7	44,31	13,43	13,11
221	6,1	300	41,2	72,82	11,94	11,65
226	11,7	350	33,8	103,53	8,849	8,637
230	19,1	400	29,0	137,93	7,222	7,049
248,2	71,4	300	12,9	232,56	3,257	3,179
265,5	57,2	300	29,5	101,69	1,778	1,735
302,5	224,8	300	42,3	70,92	0,316	0,308
313	348,6	300	49,2	60,97	0,175	0,171
334	56,3	30	80,0	3,75	0,067	0,065

Galv.-Empf.: $2{,}84 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

$[a/n]$ bedeutet a/n bezogen auf die Galv.-Empf. $2{,}77 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

Fig. 3 zeigt die den Tabellen I und II entsprechenden Kurven 1 und 2; die Abszisse gibt die Wellenlänge, die Ordinate die Aufladung, bezogen auf die Intensitätseinheit.

Kurve 3 stellt den Reduktionsfaktor R dar; ihr sind die Werte der Tab. III entnommen, mit denen die späteren Platinmessungen zu multiplizieren sind.

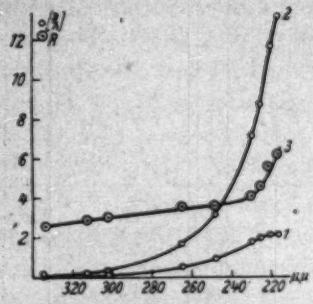


Fig. 3. (Tabellen I, II, III.)

Tabelle III. (Kurve 3 in Fig. 3.)

Wellenlänge in $\mu\mu$	R	Wellenlänge in $\mu\mu$	R
217,3	6,33	265,5	3,40
221	5,30	276	3,28
224	4,70	280	3,23
230	4,03	289	3,13
239,5	3,80	302,5	2,99
248,2	3,58	313	2,85
254	3,50	334	2,60

§ 5. Ergebnisse der Messungen an Platin.

1. Das Wandern der roten Grenze.

Für das Verständnis der beiden in diesem Paragraphen gegebenen Versuchsgruppen ist folgendes zu beachten. Das Glühen der Platinfolie im besten Vakuum bewirkt zweierlei: Erstens wird die auf dem Metall adsorbierte Gasschicht beseitigt, zweitens das vom Platin absorbierte Gas ausgetrieben. Da die Gashaut den langsamen Elektronen den Austritt verwehrt, das absorbierte Gas jedoch das Austreten von Elektronen begünstigt, muß durch das Zusammenwirken beider Vorgänge jenes von den Herren Kober, Sende und Simon[1]) beobachtete Maximum zustande kommen. Glüht man nun zu Anfang schwach, so ist die Gashaut erst nach mehrmaligem

1) Vgl. den Bericht von W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 21. S. 561. 1920.

Glühen beseitigt; dabei wird jedesmal zugleich etwas vom absorbierten Gas ausgetrieben, so daß der entstehende Höchstwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht ganz die Größe des Maximums erreicht, das bei anfänglichem kräftigen Glühen auftritt, bei dem gleich das erste Mal die hindernde Gashaut fast vollständig verschwindet. Ferner ist für die folgenden Versuche von Bedeutung, daß dem Austreiben des Gases durch die Glühtemperatur eine Grenze gesetzt ist, daß also, wenn die Folie z. B. genügend oft auf Rotglut erhitzt wurde, selbst zahlreiche weitere Rotglühungen ihren Gasgehalt kaum noch vermindern können, dagegen ein Erhitzen auf Weißglut wieder Gas auszutreiben vermag.

Bei den zunächst mitzuteilenden Versuchen kam eine schon zu Vorversuchen verwendete Pt-Folie zur Anwendung. Ihre vor dem Glühen in der oben angegebenen Weise ermittelte lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung ergab die in Tab. IV und Fig. 4, Kurve 1 eingetragenen Werte.

Tabelle IV. (Fig. 4, Kurve 1.)

Spezifische Lichtelektrizität vor dem Glühen: L_1.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_1$
221	4,8	8,20	1,709	9,06
224	6,8	11,32	1,664	7,82
230	12,0	19,55	1,629	6,57
239,5	23,8	19,85	0,834	3,17
248,2	34,6	9,99	0,289	1,03
254	62,7	4,31	0,069	0,24
265,5	83,2	0,67	0,008	0,03

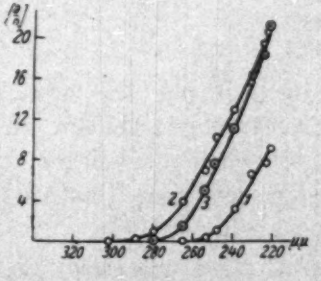


Fig. 4. (Tabellen IV, V, VI.)

Es bedeuten:

λ die Wellenlänge in $\mu\mu$.

n die Intensität der betreffenden Linie in Skt., bezogen auf gleiche Galv.-Empf. von $5{,}14 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

a die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers in Skt. pro Min. bei der Empfindlichkeit von 950 Skt./Volt.

$L = (a/n)$ die spezifische Lichtelektrizität unter Berücksichtigung des Lichtverlustes in Linse und Quarzplatte, also $(a/n) = a/n \cdot R$.

Nun glühte man die Pt-Folie 10 Sek. lang bis zur Rotglut. Das austretende Gas wurde sofort weggesaugt; es machte sich am Mc Leod nur insofern bemerkbar, als der Quecksilberfaden nicht mehr in der Kapillare hängen blieb. Unmittelbar nach dem Glühen ergab das Elektrometer eine geringe, wohl von Resten der Ionisation herrührende Aufladung, die mit zunehmender Verbesserung des Vakuums verschwand. Erst dann, als auch der Quecksilberfaden wieder in der Kapillare des Manometers festhing beim Senken der Kugel, begannen die durch Tab. V und Kurve 2, Fig. 4, wiedergegebenen Messungen der spezifischen Lichtelektrizität.

Tabelle V. (Fig. 4, Kurve 2.)

Spezifische Lichtelektrizität nach einer Rotglühung: L_2.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_2$
221	4,0	15,63	3,908	20,71
224	6,1	25,11	4,117	19,35
230	13,2	52,45	3,974	16,02
239,5	23,1	78,53	3,399	12,92
248,2	33,9	96,90	2,859	10,24
254	62,1	124,07	1,998	6,99
265,5	82,3	97,00	1,179	4,01
280	42,6	12,21	0,289	0,93
289	25,2	2,25	0,089	0,28
302,5	142,3	0,58	0,004	0,01

Die rote Grenze zeigt sich ein beträchtliches Stück, von etwa $\lambda = 260\ \mu\mu$ bis 300 $\mu\mu$ verschoben, zugleich ist die Lichtelektrizität überall erheblich angestiegen, im langwelligen Gebiet stärker wie im kurzwelligen. Das Anstiegsverhältnis L_2/L_1 liefert die folgende Tabelle:

λ in $\mu\mu$	221	224	230	239,5	248,2	254	265,5
Anstiegsverhältnis L_2/L_1	2,29	2,47	2,44	4,08	9,90	28,96	147,4

Hierauf wurde die Folie abermals bis zur Rotglut erhitzt und zwar, um das Ansammeln größerer Gasmengen zu verhindern, 6mal hintereinander nur je 10 Sek. mit Zwischenzeiten von 2 Min. Die darauf, als das Vakuum vorzüglich war, erhaltenen Werte der Empfindlichkeitsverteilung sind in Tab. VI und Kurve 3, Figg. 4 und 5 eingetragen.

Tabelle VI. (Figg. 4 und 5, Kurve 3.)

Spezifische Lichtelektrizität nach weiteren sechs Rotglühungen: L_3.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_3$
221	4,3	17,01	3,955	20,96
224	6,7	26,15	3,903	18,34
230	12,7	51,50	4,055	16,34
239,5	25,1	73,62	2,933	11,15
248,2	34,7	72,72	2,096	7,50
254	56,9	80,00	1,406	4,92
265,5	80,5	33,75	0,419	1,42
280	42,2	1,63	0,038	0,12

Nun hat die Empfindlichkeit im langwelligen Gebiet ganz bedeutend, im kurzwelligen so gut wie gar nicht abgenommen; die rote Grenze befindet sich etwa bei 285 $\mu\mu$.

Da 10- und 20maliges Glühen bei Rotglut die Empfindlichkeit nur noch wenig herunterbrachte — wie nach dem zu Beginn des Abschnitts Gesagten verständlich ist —, erhitzte man die Folie jetzt 400 mal hintereinander je 10 Sek. bis zu heller Rotglut mit dazwischenliegenden Pausen von 20 Sek. und bestimmte darauf die Empfindlichkeitskurve 4 in Fig. 5; Tab. VII enthält die entsprechenden Werte.

Tabelle VII. (Fig. 5, Kurve 4.)

Spezifische Lichtelektrizität nach weiteren 400 Hellrotglühungen: L_4.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_4$
221	5,5	14,78	2,687	14,24
224	9,2	26,94	2,929	13,77
230	23,6	61,91	2,623	10,57
239,5	60,8	113,34	1,864	7,08
248,2	104,1	131,39	1,262	4,52
254	275,5	240,00	0,871	3,05
265,5	273,0	76,43	0,280	0,94
276	64,2	4,63	0,072	0,24
280	134,1	2,91	0,022	0,07

Die Empfindlichkeit ist nun wieder beträchtlich zurückgegangen, im langwelligen Gebiet etwas stärker als im kurzwelligen.

600 maliges Glühen der Folie auf Weißglut verringerte ihre Empfindlichkeit auf die in Tab. VIII und Kurve 5, Fig. 5 dargestellten Werte.

Tabelle VIII. (Fig. 5, Kurve 5.)

Spezifische Lichtelektrizität nach weiteren 600 Weißglühungen: L_5.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_5$
221	6,6	10,57	1,601	8,49
224	11,4	17,90	1,570	7,38
230	28,0	39,23	1,400	5,64
239,5	67,2	69,83	1,039	3,95
248,2	119,8	83,88	0,700	2,51
254	302,0	150,11	0,497	1,74
265,5	299,2	50,33	0,168	0,57
276	73,3	2,71	0,038	0,12
280	153,4	2,21	0,014	0,045

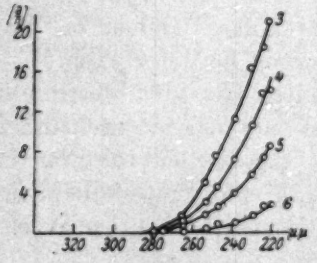


Fig. 5. (Tabellen VI, VII, VIII, IX.)

Die rote Grenze liegt jetzt bei 280 $\mu\mu$, während sie in Kurve 4, Fig. 5 etwa bei 283 $\mu\mu$ gelegen ist.

Um die lichtelektrische Empfindlichkeit noch mehr herabzudrücken, wurde die Platinfolie nun 200 mal auf helle Weißglut erhitzt; die austretenden Gasmengen waren nur noch gering. Die Empfindlichkeitsbestimmung ergab die Tab. IX.

Kurve 6, Fig. 5 läßt erkennen, daß auch diesmal die Empfindlichkeitsabnahme im Roten stärker ist als im Ultravioletten. Die rote Grenze befindet sich jetzt bei ungefähr 270 $\mu\mu$.

Tabelle IX. (Fig. 5, Kurve 6.)

Spezifische Lichtelektrizität nach weiteren 200 Hellweißglühungen: L_6.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_6$
221	6,7	3,32	0,496	2,63
224	11,1	5,69	0,513	2,41
230	29,4	11,24	0,382	1,54
239,5	73,0	17,86	0,245	0,93
248,2	126,1	18,93	0,150	0,54
254	321,7	32,61	0,101	0,35
265,5	323,2	6,93	0,021	0,07
276	74,2	0,85	0,012	0,04

Das Ergebnis dieser Versuchsgruppe ist also folgendes: Sie bestätigt die Messungen Simons, da die Empfindlichkeit beim ersten Glühen zunächst ansteigt und dann mit fortschreitender Abnahme der Gasbeladung immer geringer wird; ferner vertieft sie die Einsicht in die Wirkung der Gasentleerung insofern, als sie erkennen läßt, daß Anstieg und Abnahme im langwelligen Gebiet schneller erfolgen als im kurzwelligen. Dieser Unterschied ist beim erstmaligen Glühen, bei dem der Anstieg zu beobachten ist, größer als bei der späteren Empfindlichkeitsabnahme. Um die gesamte Abnahme der Empfindlichkeit mit dem Anstieg vergleichen zu können, sei noch das Verhältnis L_2/L_6 entsprechender Punkte der Maximalkurve 2 und der nach erfolgter Entgasung erhaltenen Minimalkurve 6 zusammengestellt:

λ in $\mu\mu$	221	224	230	239,5	248,2	254	265,5
L_2/L_6	7,88	8,03	10,40	13,87	19,06	19,79	56,15

Während die Lichtelektrizität für die Linie 265,5 auf 1,8 Proz. gesunken ist, hat sie sich für 221 nur auf 12,7 Proz. vermindert, die Gesamtempfindlichkeit ist auf 5,6 Proz. des Maximums gefallen.

Mit dem Ansteigen der Empfindlichkeit geht ein Wandern der roten Grenze nach längeren Wellen, mit der Verminderung ein Verschieben nach kürzeren Wellen parallel. Die rote Grenze ist dabei quantitativ definiert als die Stelle, an der die Menge der austretenden Elektronen etwa $^1/_{1000}$ von dem während der Versuche beobachteten Höchstwerte beträgt, wo also ein deutliches Abheben der Empfindlichkeitskurve von der Abszisse einsetzt. Eine absolute Grenze gibt es nicht, denn die Stelle,

an der überhaupt Elektronen auszutreten beginnen, ist um so weiter nach Rot zu gerückt, je größer die Empfindlichkeit des Elektrometers und die Intensität des auffallenden Lichtes ist.

2. Die Art der Empfindlichkeitszu- und abnahme.

Da die bei der Entgasung des Platins eintretende Empfindlichkeitsabnahme um so geringer ist, je kurzwelligeres Licht auf das Metall auffällt, so könnte man annehmen, daß im äußersten Ultraviolett überhaupt keine Verminderung der Empfindlichkeit stattfindet. Daß dieses Gebiet jedoch bei sehr kurzen Wellen liegen muß, und eine Verminderung der Empfindlichkeit durch Entgasung auch noch bei 150 $\mu\mu$ z. B. eintreten würde, läßt sich aus einer zweiten Versuchsgruppe schließen. Die jetzt verwendete Platinfolie war überhaupt noch nicht geglüht worden, — auch nicht, wie die vorige, bei Vorversuchen, — und ergab daher zu Anfang eine sehr geringe Empfindlichkeit, wie Tab. X und Kurve I in Fig. 6 zeigen. Die rote Grenze liegt ungefähr bei 260 $\mu\mu$.

Tabelle X. (Fig. 6, Kurve I.)

Spezifische Lichtelektrizität vor dem Glühen: L_1.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right)_0$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_1$
217,3	3,9	2,86	0,733	4,65	5,74
221	10,5	4,39	0,418	2,22	2,74
224	17,0	4,89	0,288	1,35	1,67
230	50,7	13,43	0,265	1,07	1,32
239,5	146,0	17,09	0,117	0,44	0,55
248,2	238	10,45	0,044	0,16	0,19
254	526	8,52	0,015	0,05	0,06

Zu diesen Versuchen, ebenso wie zu den drei letzten Meßreihen der vorigen, kam der in § 2 erwähnte Quarzbrenner zur Anwendung, daher die hohen Intensitäten. Die Galvanometerempfindlichkeit betrug $2{,}77 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt., die Elektrometerempfindlichkeit 1425 Skt./Volt (gegen früher $5{,}14 \cdot 10^{-10}$ und 950); die Messungen müssen also mit dem Faktor 1,235 multipliziert werden, um sie auf die vorigen zu reduzieren.

Es bedeuten:

λ die Wellenlänge in $\mu\mu$.

n die Intensität der Linie in Skt., bezogen auf gleiche Galv.-Empf. von $2{,}77 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt.

a die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers in Skt. pro Min. bei der Empfindlichkeit von 1425 Skt./Volt.

$(a/n)_0$ die spezifische Lichtelektrizität unter Berücksichtigung des Lichtverlustes in Linse und Quarzplatte bei der angegebenen Empfindlichkeit von Galvanometer und Elektrometer.

$L = (a/n)$, diesen Wert multipliziert mit dem Faktor 1,235.

Während bei der zuerst mitgeteilten Versuchsgruppe zu Anfang nur Rotglut angewandt wurde, erhitzte man die Folie jetzt gleich beim ersten Glühen auf helle Rotglut, 10 Sek. lang, und erhielt dadurch eine stärkere Empfindlichkeitszunahme als beim vorigen Male, wie aus dem zu Beginn des 1. Abschnittes dieses Paragraphen Angeführten erklärlich ist. Tab. XI und Kurve II, Fig. 6 geben diese Meßreihe wieder.

Tabelle XI. (Fig. 6, Kurve II.)

Spezifische Lichtelektrizität nach einer Hellrotglühung: L_{II}.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right)_0$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_{II}$
217,3	4,5	24,49	5,442	34,45	42,54
221	11,0	59,67	5,425	28,75	35,51
224	18,1	108,11	5,973	28,07	34,67
230	52,6	280,38	5,330	21,48	26,53
239,5	144,9	582,52	4,028	15,28	18,87
248,2	236,6	782,61	3,308	11,84	14,63
254	510	1224,50	2,401	8,40	10,38
265,5	611	1008,40	1,650	5,61	6,93
280	382	179,64	0,470	1,52	1,88
289	224,9	29,70	0,132	0,41	0,49
302,5	1250	5,00	0,004	0,01	0,01
313	2033	3,13	$0{,}001_5$	0,004	0,005
334	266,8	0,49	0,001	0,003	0,003

Wie Kurve II zeigt, hat sich die rote Grenze trotz der größeren lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht über den beim ersten Versuch erreichten Höchstwert von 300 $\mu\mu$ hinaus verschoben, wenn sie in der oben angegebenen Weise quantitativ definiert wird. Dies dürfte von Bedeutung sein, denn auch die am weitesten nach dem langwelligen Gebiet zu verschobene

Platinkurve S. Werners[1]), der mit kathodenzerstäubten Schichten arbeitete, also seine Versuche auf ganz anderer Grundlage aufbaute, hat ihre rote Grenze an genau derselben Stelle.

Die wegen der hohen Lichtintensitäten bei 302,5, 313 und 334 $\mu\mu$ erhaltenen geringen Aufladungen können übrigens nicht durch diffuses ultraviolettes Licht erklärt werden, denn in dem dunklen Gebiete zu beiden Seiten der Linie 334 $\mu\mu$ (vgl. § 4, Fig. 2) vermochte man keine meßbaren Aufladungen festzustellen; ebenso war der Elektronenaustritt in dem Einschnitt zwischen 313 und 302,5 $\mu\mu$ geringer als bei 302,5 $\mu\mu$, ein Beweis dafür, daß tatsächlich das Licht der betreffenden Linien selbst wirksam war.

Für das Anstiegsverhältnis $L_{..}/L_{.}$ entsprechender Punkte der Kurven II und I ergibt sich

λ in $\mu\mu$	217,3	221	224	230	239,5	248,2	254
Anstiegsverhältnis L_{II}/L_{I}	7,42	12,98	20,74	20,11	34,36	75,2	160,1

Wiederum die äußerst große Empfindlichkeitszunahme im Roten.

Beim zweiten Glühen wurde die Platinfolie ebenfalls 10 Sek. lang auf helle Rotglut erhitzt, was eine geringe Abnahme der Empfindlichkeit zur Folge hatte, im langwelligen Gebiet größer als im kurzwelligen, wie Tab. XII und Kurve III in Fig. 6 erkennen lassen.

Tabelle XII. (Fig. 6, Kurve III.)

Spezifische Lichtelektrizität nach einer weiteren Hellrotglühung: L_{III}.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right)_0$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_{III}$
217,3	3,9	19,60	5,025	31,81	39,28
221	10,3	52,63	5,110	27,08	33,45
224	18,5	102,44	5,537	26,02	32,14
230	52,1	265,49	5,096	20,54	25,36
239,5	148,6	576,92	3,882	14,75	18,22
248,2	240,0	764,33	3,185	11,40	14,08
254	520	1090,91	2,098	7,34	9,07
265,5	619	869,57	1,405	4,78	5,90
280	380	158,73	0,418	1,35	1,67
289	225,2	22,61	0,100	0,31	0,39
302,5	1308	1,89	0,001	0,003	0,004
313	2294	1,22	0,0005	0,001	0,002

1) S. Werner, Ark. for Math. Fys. och Astr. 8. Nr. 27. Upsala 1912. Dissertation, Upsala 1913.

Tabelle XIII. (Fig. 6, Kurve IV.)

Spezifische Lichtelektrizität nach weiteren 30 Hellweißglühungen: L_{IV}.

λ	n	a	$\frac{a}{n}$	$\left(\frac{a}{n}\right)_0$	$\left(\frac{a}{n}\right) = L_{IV}$
217,3	6,2	4,53	0,730	4,62	5,71
221	14,0	9,71	0,694	3,68	4,54
224	22,3	16,04	0,719	3,38	4,17
230	62,1	36,15	0,582	2,35	2,90
239,5	176,8	62,28	0,352	1,33	1,65
248,2	297,0	59,46	0,200	0,72	0,88
254	623	66,67	0,107	0,37	0,46
265,5	732	19,42	0,027	0,09	0,11
276	219,4	0,435	0,002	$0{,}006_5$	0,008

Um die Empfindlichkeit rasch herunterzubringen, glühte man die Platinfolie nunmehr 30 mal hintereinander je 10 Sek. zu hellster Weißglut mit Zwischenräumen von etwa 10 Min., so daß vor jedem neuen Glühen wieder bestes Vakuum hergestellt war, da außer der Diffusionspumpe auch die Vorpumpe dauernd arbeitete, was die Wirkung der ersteren sehr beschleunigte. Tab. XIII stellt die erhaltene Empfindlichkeitsverteilung dar.

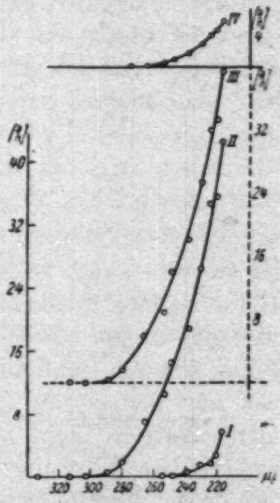


Fig. 6. (Tabellen X, XI, XII, XIII.)

Kurve IV, Fig. 6 läßt erkennen, daß sich die langwellige Grenze bis 276 $\mu\mu$ zurückgezogen und die Empfindlichkeit namentlich im Roten stark abgenommen hat. Das Verhältnis L_{II}/L_{IV} ergibt sich durch Division entsprechender Werte der Maximalkurve II und der nach der Entgasung erhaltenen Minimalkurve IV zu

λ in $\mu\mu$	217,3	221	224	230	239,5	248,2	254	265,5
L_{II}/L_{IV}	7,45	7,82	8,31	9,16	11,42	16,54	22,44	61,1

Diese Werte L_{II}/L_{IV} sowie die oben gefundenen Anstiegsverhältnisse L_{II}/L_I der Maximalkurve II und der Kurve I vor dem Glühen als Ordinaten in ein Koordinatensystem einge-

tragen, dessen Abszisse die Wellenlänge darstellt, ergeben die beiden Kurven der Fig. 7.

Aus ihnen läßt sich ein Urteil gewinnen über die Wirkung der Entgasung auf die Lichtelektrizität in verschiedenen Spektralgebieten. Die Kurve der Anstiegsverhältnisse L_{II}/L_{I} zeigt, daß beim ersten Glühen die Zahl der austretenden Elektronen

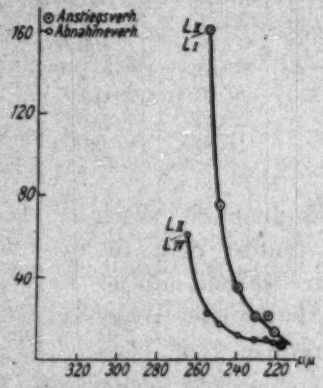


Fig. 7.

im Roten ganz außerordentlich zunimmt, während sie im Ultravioletten weniger stark anwächst, um so weniger, je kurzwelliger das sie auslösende Licht ist; d. h. aus der ungeglühten Folie würden schließlich genau soviel Elektronen austreten, wie aus der einmal geglühten, wenn man sie mit genügend ultraviolettem Licht bestrahlte, wie es nach Lenard zur lichtelektrischen Wirkung der reinen Gase nötig ist, etwa 180 $\mu\mu$ (wenn die Extrapolation der Kurve L_{II}/L_{I} erlaubt ist).

Ganz das Gegenteil ist bei der Kurve der Verhältnisse L_{II}/L_{IV} der Fall: Der Unterschied der Empfindlichkeitsabnahme im langwelligen und kurzwelligen Gebiet ist viel kleiner als der Unterschied der Empfindlichkeitszunahme in beiden Spektralgebieten. Das Abnahmeverhältnis verringert sich nur ganz allmählich und nähert sich äußerst langsam dem Grenzwerte 1, so daß der Teil des Spektrums, in dem das Gas keinen Einfluß mehr auf die Lichtelektrizität der Metalle hat, sehr weit draußen liegen, z. B. auch bei 150 $\mu\mu$ noch nicht erreicht sein dürfte, worauf die Betrachtung der Kurve L_{II}/L_{IV} hinweist.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Annahmen

R. A. Millikans[1]), der nach seinen Messungen an Alkalizellen glaubt, daß sich bei Entgasung nur die langwellige Grenze zurückzieht, während im Ultravioletten die Lichtelektrizität stets hohe Werte beibehält. Vielleicht ist Hr. Millikan mit der Entgasung nicht genügend weit gekommen, wenigstens hat es sehr umfangreicher Versuche bedurft, bis bei den Arbeiten im hiesigen Institut[2]) volle Entgasung gelang, und andere Beobachter[3]), die der Technik des Entgasens ein besonderes Studium nicht widmeten, erreichten nicht das Ziel, die Lichtelektrizität sozusagen zum Verschwinden zu bringen, während dies bei der Arbeitsreihe Kober, Sende, Simon[4]) auch in einem anderen Fall (Pt) nach Beseitigung aller Fehlerquellen gelang.

Den Fall noch nicht genügend vollständiger Entgasung geben die beiden Kurven 2 und 3 (Fig. 4) der ersten Versuchsreihe wieder. Hier findet entsprechend Millikans Versuchen ein Zurückweichen der Grenze, aber keine bedeutende Verminderung der Empfindlichkeit im äußersten Ultraviolett statt.

Eine volle Bestätigung erfährt durch die Kurve der Abnahmeverhältnisse L_{II}/L_{IV} die zuerst von W. Hallwachs ausgesprochene Anschauung, daß im Bereich der von einer Quarz-Quecksilberlampe ausgestrahlten Wellenlängen von der Lichtelektrizität der Metalle selbst nur dann gesprochen werden kann, wenn darunter Gasmetalle und nicht gasfreie Metalle verstanden werden.

§ 6. Ergebnisse der Versuche für die Auffassung des lichtelektrischen Grundprozesses.

In den in der Einleitung erwähnten einschlägigen Arbeiten der letzten Jahre wird die anfängliche Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit von Platin beim ersten Glühen durch Beseitigung einer ermüdenden Oberflächenschicht und die spätere Abnahme durch Austreiben des fördernden Gases er-

1) R. A. Millikan und W. H. Souder, Proc. Nat. Acad. 2. S. 19. 1916.

2) G. Wiedmann u. W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, S. 107. 1914; G. Wiedmann, Ebenda 17. S. 343. 1915; 18. S. 333. 1916.

3) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. S. 336. 1914; J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. 21. S. 361 120.

4) Bericht hierüber vgl. W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 21. S. 561. 1920.

klärt.[1]) Um dies weiter zu sichern, mußten experimentell prüfbare Folgerungen gezogen und untersucht werden.

Da nach dem Einsteinschen Gesetz

$$h \cdot \nu = \varepsilon \cdot V + k$$

die Höchstenergien der austretenden Elektronen um so geringer sind, je langwelligeres Licht zu ihrer Auslösung benutzt wird, so war anzunehmen, daß diese langsamen Elektronen von der dem ungeglühten Metall aufgelagerten Gasschicht zurückgehalten werden und nur die schnellen, durch kurzwelligeres Licht befreiten, austreten können. Verdampft die Gashaut bei den anfänglichen Glühungen, so vermögen nun auch die langsamen Elektronen zu entweichen, die rote Grenze muß also nach längeren Wellen vorrücken. Diese Folgerung wird durch die Versuche vollauf bestätigt. Die rote Grenze, die sich in beiden Versuchsgruppen zu Anfang bei etwa 260 $\mu\mu$ befindet, schießt beim ersten Glühen bis 300 $\mu\mu$ vor; die Zahl der langsamen, durch langwelliges Licht ausgelösten Elektronen nimmt, wie die Kurve der Anstiegsverhältnisse L_{II}/L_{I} (Fig. 7) zeigt, sehr stark zu; nach kurzen Wellen dagegen senkt sich die Kurve steil herab, da die Elektronen die aufgelagerte Gasschicht um so besser zu durchdringen vermögen, je ultravioletter das sie auslösende Licht ist. Schon im Gebiet der Lichtelektrizität der Gase (wenn eine Extrapolation der Kurve L_{II}/L_{I} erlaubt ist) würde die Gasschicht kaum noch störend wirken, also kaum ein Unterschied zwischen dem mit der Gasschicht bedeckten und dem unbedeckten Metall zu bemerken sein.

Ferner war von vornherein anzunehmen, daß sich die rote Grenze bei weiterem Glühen wieder nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums zurückzieht. Denn hierbei wird das im Metall absorbierte Gas ausgetrieben, besonders wenn man sehr stark erhitzt, und dadurch nimmt nach der früher entwickelten Vorstellung der primären Mitwirkung des absorbierten Gases beim lichtelektrischen Grundvorgang die lichtelektrische Wirkung ab, weil die zwischen den Metall- und Gasatomen wirkenden, die Abspaltung von Elektronen begünstigenden Kräfte nun mehr und mehr wegfallen. Und zwar müßte die Gasabnahme wiederum am stärksten im lang-

1) Bericht hierüber vgl. W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 21. S. 561. 1920.

welligen Gebiet wirken, da die langsamen Elektronen der befördernden Kräfte des Gases besonders bedürfen, allenfalls auch die Wegnahme des Gases die Schwingungszahl der lichtelektrischen Elektronen vergrößert.[1]) Auch diese Auffassung bestätigen die Versuche in allen Teilen. Die rote Grenze geht nach und nach von 300 $\mu\mu$ bis auf 270 $\mu\mu$ im ersten, bzw. 276 $\mu\mu$ im zweiten Versuche zurück. Entsprechend läßt die Kurve der Abnahmeverhältnisse L_{II}/L_{IV} (Fig. 7) erkennen, daß sich die Zahl der durch langwelliges Licht befreiten Elektronen bei der Entgasung stärker vermindert wie die der schnellen, durch kurze Wellen ausgelösten; allerdings in dem Maße, wie die Menge der langsamen Elektronen zunahm bei Beseitigung der Gasschicht (L_{II}/L_{I}), nimmt sie bei Verminderung der inneren Gasbeladung nicht ab (L_{II}/L_{IV}), denn jetzt werden auch die Elektronen von geringer Erstenergie nicht mehr durch eine aufgelagerte Gashaut am Austreten verhindert, die rote Grenze zieht sich also nur langsam zurück. Da die prozentuale Änderung der Elektronengeschwindigkeit für einen bestimmten Wellenlängenbereich infolge der Art des Anstieges der Erstenergien um so geringer ist, je größer die Geschwindigkeiten der Elektronen sind, macht sich das Fehlen der von den Gasmolekülen ausgeübten Kräfte nach der Entgasung um so gleichmäßiger bemerkbar, je kurzwelliger das auslösende Licht ist, d. h. die Kurve der Werte L_{II}/L_{IV} senkt sich um so langsamer, je weiter sie ins Ultraviolett verfolgt wird. Den Wert 1, bei dem ein Einfluß des Gases nicht mehr vorhanden wäre, erreicht das Abnahmeverhältnis noch lange nicht; auch nicht im Gebiet der Lichtelektrizität der reinen Gase (180—120 $\mu\mu$ nach Lenard), wie die Extrapolation der Kurve L_{II}/L_{IV} ergibt; auch hier hat also ein Vermindern der Gasbeladung die Abnahme der Zahl austretender Elektronen zur Folge.

Die gewonnenen Ergebnisse vermögen auch etwas Anleitung zu geben für die Auffassung einiger Versuche anderer Beobachter. Zunächst für die Untersuchungen der Herren Pohl und Pringsheim[2]), die bei destilliertem Aluminium und Magnesium ein Wandern der langwelligen Grenze zu größeren

1) Vgl. W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie **3**. S. 427.

2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**. S. 546. 1912.

Wellen beobachteten; sie glaubten diese Erscheinung so deuten zu müssen, daß den durch Destillation erhaltenen Metallschichten eine Gashaut aufgelagert ist, die allmählich wegdiffundiert. Doch sie stellten ihre Metallspiegel im Vakuum her, in dem sich Ermüdungserscheinungen erst nach längerer Zeit zeigen; sie dürften daher zu Anfang vielmehr in dem Zustande gewesen sein, in dem sich die Platinfolie des Verfassers nach längerem Glühen befand, also äußerst gasarm. Durch allmähliche Gasaufnahme jedoch wuchs ihre lichtelektrische Empfindlichkeit mehr und mehr, und die rote Grenze verschob sich ins langwellige Gebiet. Erst als sie kein Gas mehr absorbieren konnten, bildete sich mit der Zeit auf der Oberfläche jene Gasschicht, die zu Ermüdungserscheinungen führte. Damit bestätigt sich die seinerzeit von Hrn. Hallwachs in diesem Sinne gegebene Erklärung[1]) dieser Versuche.

Dagegen dürfte das Wandern der Empfindlichkeitskurve bei den Untersuchungen S. Werners[2]) auf den von Pohl und Pringsheim angegebenen Grund zurückzuführen sein. Denn während die beiden letzteren Beobachter die Destillation im guten Vakuum ausführten, stellte Hr. Werner seine kathodenzerstäubten Pt-Schichten in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre her; also Gasmoleküle waren genügend vorhanden, und sie dürften wohl schon bei der Schichtenherstellung begierig aufgenommen worden sein und auch ermüdende Oberflächenschichten gebildet haben, die dann im Vakuum durch Wegdiffundieren vermindert wurden, so daß auch die langsamen Elektronen aus dem stark mit Gas beladenen Metall heraustreten konnten, und die Kurve der spezifischen Lichtelektrizität sich nach dem langwelligen Gebiete verschob.

Nachdem die Einwirkung der Gase auf den lichtelektrischen Grundvorgang erwiesen ist, möchten auch erneute Messungen der Höchstenergien zu seiner Klarstellung beitragen. Es wäre denkbar, daß sich durch Entgasung die Zahl der günstig von Gasatomen umlagerten Metallatome vermindert, und dadurch weniger Elektronen ausgelöst werden,

---

1) W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 646. 1912; vgl. auch W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie 3. S. 426.

2) S. Werner, Ark. for Math. Fys. och Astr. 8. Nr. 27. Upsala 1912. Dissertation, Upsala 1913.

daß aber deren Erstenergien ungeändert bleiben. Ebensogut könnten jedoch auch die Höchstenergien von der Gasabsorption abhängig sein. Die Entscheidung hierüber würde vermutlich die Vorstellungen über die Einwirkungsart des Gases mehr zu spezialisieren gestatten.

Ferner dürfte die Entgasung auch auf die Kontaktpotentiale einwirken. Eine Untersuchung hierüber ist im hiesigen Institut im Gang.

§ 7. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind also folgende:

1. Es wird die scheinbare spezifische Lichtelektrizität des Pt bei verschiedener Gasbeladung mit spektral zerlegtem Licht bestimmt unter thermoelektrischer Auswertung der einzelnen Linien der Hg-Lampe und Ermittlung der Absorption des Lichtes in Quarzlinse und Quarzdeckplatte der Zelle.

2. Die Versuche bestätigen vollkommen die aus den Arbeiten der Herren Kober, Sende und Simon, die weißes Licht verwendeten, gezogenen Folgerungen:, Beim ersten Glühen der benutzten Pt-Folie schießt die rote Grenze von 260 $\mu\mu$ bis 300 $\mu\mu$ vor, da nun auch die langsamen, durch langwelliges Licht ausgelösten Elektronen, die vorher von der dem Metall aufgelagerten Gashaut festgehalten wurden, austreten können; bei weiterem Glühen geht sie allmählich bis 270 $\mu\mu$ zurück, da nun das absorbierte Gas ausgetrieben wird, weshalb besonders die langsamen Elektronen, die vor allem der befördernden von den Gasatomen ausgeübten Kräfte bedürfen, im Metall zurückbleiben.

Die rote Grenze muß quantitativ definiert werden als die Wellenlänge, bei welcher die spezifische Lichtelektrizität weniger als z. B. $^1/_{1000}$ des beobachteten Höchstwertes ausmacht; eine absolute rote Grenze gibt es nicht.

3. Aus den gewonnenen Werten der spezifischen Lichtelektrizität läßt sich ersehen, wie die Entgasungswirkung von der Farbe des verwendeten Lichtes abhängt: Während die Lichtelektrizität für die Linie 265 $\mu\mu$ auf 1,8 bzw. 1,7 Proz. gesunken ist, hat sie sich für 217 $\mu\mu$ nur auf 13,5 Proz. vermindert; die Abnahme ist also im langwelligen Gebiet größer als im kurzwelligen; die Kurve der Abnahmeverhältnisse ist

aber im äußersten Teil des untersuchten Ultraviolett so schwach gegen die Wellenlängenabszisse geneigt, daß auf eine Verminderung der Empfindlichkeit durch Entgasung auch noch in dem Gebiete des Spektrums zu schließen ist, in dem die reinen Gase lichtelektrisch beeinflußbar sind (180—120 $\mu\mu$), daß also merkliche Lichtelektrizität des *entgasten* Metalls wahrscheinlich erst bei noch kürzeren Wellenlängen zu erwarten ist.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. W. Hallwachs, für die freundliche Anregung und Förderung der Arbeit, sowie Hrn. Dr. G. Wiedmann für seine wertvollen Ratschläge bei ihrer Anfertigung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dresden, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 13. Januar 1922.)

4. *Zur Feinstruktur der Balmerserie; von Otto Oldenberg.*

In einer Arbeit über die Feinstruktur der Balmerserie kommen Mc Lennan und Lowe[1]) zu Ergebnissen, die mit Sommerfelds Theorie der Feinstruktur in Widerspruch zu stehen scheinen. Den Verfassern gelingt mit dem von Wood[2]) angegebenen, langen und weiten Vakuumrohr die Aufspaltung der Balmerlinien bis zur vierten, H_δ, in Dubletts, die vorher nur einmal — durch Gehrcke und Lau[3]) — ausgeführt ist. Für die Frequenzdifferenzen finden sie entgegen der Theorie eine Abnahme mit wachsender Ordnungszahl. Gemessen ist hierbei lediglich der Abstand der Schwärzungsmaxima auf der Platte. Vernachlässigt ist deshalb wohl die kleine Verschiebung der einzelnen Linie, die zustande kommen kann, wenn sich über ein Intensitätsmaximum der steile Intensitätsanstieg einer Nachbarlinie lagert. Diese Fehlerquelle bewirkt ein scheinbares Zusammenschrumpfen der Dubletts, das mit wachsender Unschärfe der Komponenten zunimmt, das also wohl innerhalb der Balmerserie mit der Ordnungszahl stärker wird, weil die höheren Glieder in viel stärkerem Maße durch den unvermeidlichen, innermolekularen Starkeffekt verbreitert werden. Die neuen Messungen stehen deshalb wohl nicht im Widerspruch mit der theoretischen Forderung konstanter — oder schwach anwachsender — Frequenzdifferenz.

Von weit größerem Interesse ist eine andere Beobachtung der Verfasser. Die vier ersten Balmerlinien erscheinen unter Umständen als Tripletts; neue Komponenten treten entgegen der Theorie neben den bisher bekannten Linien auf. Über ihre Herkunft kommen die Verfasser zu keiner Entscheidung.

1) J. C. Mc Lennan u. P. Lowe, Proc. Roy. Soc. A. 100. S. 217—226. Nov. 1921.

2) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 455—470. 1920.

3) E. Gehrcke u. E. Lau, Phys. Zeitschr. 21. S. 634—635. 1920.

Notwendige Bedingungen für ihr Aufleuchten sind Kühlung des Vakuumrohrs mit flüssiger Luft und Anwesenheit von Stickstoff als Verunreinigung. Dies spricht für die Herkunft der neuen Linien vom Stickstoff. Andererseits scheint ihre Zugehörigkeit zum Wasserstoffspektrum daraus zu folgen, daß sie sich durchweg ganz eng, auf wenige Zehntel oder Hundertstel Å.-E., an die Balmerlinien anschließen; diese Überlegung gewinnt sogar noch an Beweiskraft, wenn man aus den veröffentlichten Wellenlängen die Frequenzdifferenzen ausrechnet; werden nämlich die vier neuen Komponenten auf der kurzwelligen Seite der bisher bekannten angenommen, so ergeben sich vier gut konstante Werte der $\Delta\nu$ (0,285; 0,296; 0,303; 0,286 cm^{-1}). Die Verfasser geben die Wellenlängen nur als zweideutig an, da unentschieden bleibt, ob die neuen Linien zur rechts oder zur links benachbarten Ordnung des Spektrums der Lummerplatte gehören. Man kann aber wohl noch weiter gehen und die Linien mit gleichem Recht einer viel weiter entlegenen Ordnung zuschreiben. Die Spektren beweisen wohl nur, daß diese Wellenlängen aus dem mit einem Prisma ausgestatteten Vorzerlegungsapparat in die Lummerplatte eintreten. Da bei der Lummerplatte mit breitem Spalt gearbeitet wird, kommt ein Bereich von der Größenordnung 20 Å.-E. in Frage. Damit verliert wohl das Argument für die Zuordnung der neuen Linien zum Wasserstoff wesentlich an Beweiskraft.

Zur genaueren Prüfung der Beobachtungen wurde die Anordnung von McLennan und Lowe genau nachgebaut. Die Vorzerlegung des Lichts erfolgte durch ein Glasspektroskop mit einem hochdispergierenden Prisma; in der Brennebene seines Fernrohrs stand der enge Spalt des Stufengitterspektroskops[1]). Diese Anordnung ermöglicht eine scharfe Vorzerlegung.

1) Bei Benutzung eines Vakuumrohrs in Längsdurchsicht besteht die Gefahr, daß das schmale Lichtbündel die mittleren Spalte des Stufengitters bevorzugt ausfüllt, so daß das Auflösungsvermögen nicht voll ausgenutzt wird. Dieser Schaden wird wohl aufgehoben dadurch, daß wegen der großen Lichtintensität der Spalt sehr eng gemacht werden kann, so daß erhebliche Beugung eintritt. Bei der Lummerplatte spielt diese Gefahr keine Rolle.

Über die bei Stufengitter und Lummerplatte zu benutzenden, verschiedenen Spaltbreiten vgl. E. Gehrcke, „Die Anwendungen der Interferenzen", Braunschweig 1906, S. 71.

Gleichzeitig konnte das Spektrum durch ein gewöhnliches Glasspektroskop mit einem Prisma beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Beobachtung sind: Auch bei Kühlung des Rohrs mit flüssiger Luft erschien H_α als Dublett und zwar mit einer Schärfe entsprechend der tiefen Temperatur. Der Abstand benachbarter Ordnungen war 0,73 Å.-E. Der Untergrund erschien schwarz. Unter diesen günstigen Umständen wäre das Auftauchen einer neuen Komponente im Abstand von ungefähr $^1/_{10}$ Å.-E. sehr sicher zu beobachten gewesen. Der Druck wurde in weiten Grenzen um den für Helligkeit günstigsten Wert variiert, gleichzeitig die Stromstärke in weiten Grenzen vom Einsetzen des Stromes bis zu Werten, bei denen das Dublett H_α verschwamm, gleichzeitig die Wellenlänge in der Nachbarschaft von H_α. Unter keinen Umständen war eine Spur der neuen Komponente wahrzunehmen. Das Prismenspektroskop zeigte, daß zwar bei Kühlung die Stickstoffbanden stärker hervortreten. Jedoch reichten im Gegensatz zur Aufnahme von McLennan und Lowe (Fig. 3b der Tafel) die Banden nicht ganz bis H_α hin, so daß sich dies noch von dunklem Grund abhob. Vermutlich war hier die Verunreinigung durch Stickstoff geringer. — Zur Sicherung dieser subjektiven Beobachtungen wurden sie von zwei Beobachtern ausgeführt.

Folgt aus diesen Beobachtungen ein Zusammenhang der neuen Linien mit den Stickstoffbanden? Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Rohr mit Stickstoff gefüllt (käuflicher Stickstoff aus Bombe, über P_2O_5 getrocknet). Hierbei liegt H_α in der Mitte zwischen zwei nach kurzen Wellen abschattierten Banden. Von diesen hat die kurzwellige am Kopf bei λ 6545 eine vorgelagerte, helle Linie, an die sich dicht die rasch abschattierte Bande anschließt. Im Stufengitter erschien bei Einstellung der Vorzerlegung auf λ 6563 H_α als Dublett, dagegen bei λ 6545 eine helle Linie auf weniger hellem Grund, neben der bei geringer Drehung des Prismas weitere Linien der Bande auftauchten. Wenn der Spalt der Vorzerlegung so weit gestellt wurde, das sich eben der Bandenkopf bis nach H_α hin verbreiterte, so gelang im Stufengitter die künstliche Darstellung eines Tripletts in der von McLennan und Lowe beschriebenen Form. Auf die Herkunft der neuen Linie vom

Stickstoff deuten noch zwei Nebenumstände hin. Diese Linie schien etwas schärfer zu sein als das Balmerdublett, wie dies auch bei McLennan und Lowe (Fig. 2 der Tafel) bemerkbar ist. Außerdem bewirkte das Übergreifen der Bande bis H_α einen kontinuierlichen Grund, der ebenfalls auf der Tafel auffällt.

In der näheren Umgebung von H_β zeigte das Prismenspektroskop keine weiteren Linien oder Banden. Dementsprechend erschien H_β im Stufengitter ohne die neue Komponente, die auch bei McLennan und Lowe hier nur schwach hervortritt. H_β war jedoch wegen geringer Lichtstärke schwerer zu beobachten. Gar nicht mehr war H_γ im Stufengitter erkennbar; im Prismenspektroskop erschien es überlagert von einer Bande nahe ihrer bei λ 4344 gelegenen Kante. Dem entspricht auf Fig. 2 von McLennan und Lowe bei H_γ das Liniengewirr, an dem vielleicht mehrere Linien der Bande beteiligt sind. Weniger wahrscheinlich scheint mir die von den Verfassern ausgesprochene Möglichkeit, daß die im Handbuch von Kayser angegebenen Stickstofflinien λ 4861,4 und 4342,0 hierbei eine Rolle spielen, da diese vor allem in der kondensierten Entladung auftreten und außerdem mit der geringsten Lichtstärke 1 angegeben sind. — Kühlung mit flüssiger Luft bewirkte auch am Stickstoffrohr eine Verstärkung der Stickstoffbanden relativ zur Balmerserie.

Die Versuche scheinen mir auf die Zuordnung der fraglichen Linien zum Stickstoff hinzudeuten. Wegen der besonderen Bedeutung dieser Feinstrukturen für die Theorie wäre eine Wiederholung der Versuche von McLennan und Lowe mit genauer Prüfung der Vorzerlegung wünschenswert. Außerdem ließe sich die Zuordnung ihrer neuen Linien wohl prüfen, wenn durch Messung der Linienbreite nach Gehrcke und Lau das Atomgewicht des emittierenden Teilchens bestimmt wird.

Insgesamt besteht wohl zunächst kein Grund, aus den Beobachtungen von McLennan und Lowe auf eine Abweichung von der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur zu schließen.

München, Physik. Inst. der Universität, 7. Februar 1922.

(Eingegangen 7. Februar 1922.)

5. *Die Anwendung des Eötvöseffekts im bewegenden Sonnensystem;* *von Imre Szolnoki.*

Die letzte Veröffentlichung von Baron Roland Eötvös war die über Drehwagenexperimente, durch welche er die Gewichtsänderungen der auf der Erde sich bewegenden Körper auch im Laboratorium nachwies.[1]) Diese Schwereänderung „ist ein unbezweifeltes Postulat der Galilei-Newtonschen Mechanik" und die von Eötvös benutzten Formeln wurden „auf ein ruhendes Sonnensystem bezogen". Wahrscheinlich verhinderte ihn der Tod, seine Theorie „auf ein bewegendes Sonnensystem" auszuarbeiten. Seine Mitarbeiter S. Rybár[2]) und D. Pekár[3]) haben schon in den Jahren 1918 und 1919 die große Bedeutung des Eötvöseffekts[4]) betont, welche nach Pekár „direkt mit den Problemen zusammenhängen, die sich auf den Aufbau des Weltsystem beziehen", — jedoch entbehren wir noch heute einen Ausbau und Vertiefung des Eötvöseffekts und es wird nicht ohne Interesse sein, durch die Anwendung des Eötvöseffekts auf das sich bewegende Sonnensystem das Gedächtnis des großen ungarischen Geophysikers mit einem Beitrag zu bereichern.

Bei ruhendem Sonnensystem wurden durch Eötvös die Änderungen der irdischen Gravitation untersucht und so müssen

1) Roland Eötvös, Experimenteller Nachweis der Schwereänderung, die ein auf normal geformter Erdoberfläche in östlicher oder westlicher Richtung bewegter Körper durch diese Bewegung erleidet. Ann. d. Phys. 59. S. 743. 1919.

2) István Rybár, Vizsgálatok a Földön mozgó testek nehézségéről. Mathematikai és Physikai Lapok 27. S. 230. 1918.

3) Dezső Pekár, A Földönmozgó testek sulya. Természettudományi Közlöny 51. S. 428. 1919.

4) Den Namen „the Eötvöseffect" hat Duffield der durch die Bewegung verursachten Schwereänderung gegeben. Nature 106. S. 732. 1921.

wir bei rotierendem Sonnensystem eigentlich die Variationen der Sonnengravitation in der Entfernung der Erdbahn ausrechnen. Daher ist die Änderung der Sonnenschwere nach der Formel (1) von Eötvös

$$\Delta g_s = -2\Omega \frac{dy}{dt},$$

wo Ω die Zirkulationsgeschwindigkeit der Erde um die Sonne bedeutet und dy/dt die relative Bewegungsgeschwindigkeit, bezogen auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, in welchem die Achsen X, Y, Z mit der Drehachse, Tangente und mit dem Halbdurchmesser der Erdbahn zusammenfallen.

Am einfachsten sind die Verhältnisse zur Zeit der Solstitien. Bei Kulminationen laufen dann die Punkte der Parallelen in der Erdbahnebene und haben den Wert $\cos\varphi \frac{dy}{dt}$, wo φ die geographische Breite und dy/dt die Geschwindigkeit eines Punktes des Äquators ist. Da $\frac{dy}{dt}$ = ca. 0,5 km/sec^{-1} und $\Omega = 0{,}00000019$

$$\Delta g_s = +0{,}019 \text{ cm/sec}^{-2} \text{ bei Tag und}$$
$$\Delta g_s = -0{,}019 \text{ cm/sec}^{-2} \text{ bei Nacht.}$$

In allen anderen Positionen müssen wir die Formel

$$\Delta g_s = -2\Omega \cos\varepsilon \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt}$$

anwenden, wo ε die Biegung der Tangente des kulminierenden Punktes zur Erdbahnebene, φ die geographische Breite, μ die Phase der Erddrehung und $\frac{dy}{dt}$ die Äquatorialgeschwindigkeit bedeutet.

Die Sonnenschwere zerfällt aber auf der Erdoberfläche in vertikale und horizontale Komponente, die bei *Solstitien* die folgenden Werte erreichen.

Die vertikale Komponente bei Tag:

$$\Delta g_{Sv} = +2\Omega \cos(\varphi - \varepsilon) \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt},$$

bei Nacht:

$$\Delta g_{Sv} = -2\Omega \cos(\varphi + \varepsilon) \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt}.$$

Die horizontale Komponente bei Tag:

$$\Delta g_{Sh} = +2\Omega \sin(\varphi - \varepsilon) \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt},$$

bei Nacht:

$$\Delta g_{Sn} = -2\Omega \sin(\varphi + \varepsilon) \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt}.$$

Bei Äquinoktien ist die vertikale Komponente:

$$\Delta g_{Sv} = \pm 2\Omega \cos\varepsilon \cos^2\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt}$$

und die horizontale Komponente:

$$\Delta g_{Sh} = \pm 2\Omega \cos\varepsilon \sin\varphi \cos\varphi \cos\mu \frac{dy}{dt}.$$

In allen Fällen ist $\varepsilon = 23^1/_2{}^\circ$. (Die Schiefe der Ekliptik.) Es muß also der Eötvöseffekt bei höheren Parallelen durch die entsprechenden Perioden der Schwere und Lotrichtung hervortreten.

Wenn wir die Werte, bezogen auf die Breite $\varphi = 47^\circ$ ausrechnen, so erhalten wir für die *irdischen* Schwere- und Lotschwankungen die folgende Tabelle.

Die durch den Eötvöseffekt geforderten Änderungen der *vertikalen Komponente* auf die nördl. Breite $\varphi = 47^\circ$ bezogen.

Stunde	1^h	6^h	12^h	18^h	24^h
			Δg in cm/sec^{-2}		
Sommersolstitien	− 0,003	0,000	− 0,011	0,000	− 0,003
Äquinoktien	− 0,006	0,000	− 0,007	0,000	− 0,007
Wintersolstitien	− 0,010	0,000	− 0,003	0,000	− 0,011

Die durch den Eötvöseffekt geforderten Änderungen der *horizontalen Komponente* auf die nördl. Breite $\varphi = 47^\circ$ bezogen.

Stunde	1^h	6^h	12^h	18^h	24^h
			Δg in cm/sec^{-2}		
Sommersolstitien	− 0,010	0,000	− 0,005	0,000	− 0,011
Äquinoktien	− 0,007	0,000	− 0,008	0,000	− 0,008
Wintersolstitien	− 0,004	0,000	− 0,011	0,000	− 0,005

wo „—“ der Richtung „Süd“ entspricht!

Die Bestätigung der Perioden können nur Messungen bringen, die direkt zu diesem Zwecke angestellt werden. Die bisherigen können kaum berücksichtigt werden, und zwar die halbtägigen, ganztägigen und jährlichen Perioden der Lotschwankungen, die die Existenz der durch den Eötvöseffekt geforderten Perioden zu bestätigen scheinen. Auch müssen wir darauf

aufmerksam machen, daß die Wirkung des Eötvöseffekts auch in der Entfernung der Mondbahn gültig sein muß. Und entweder werden ähnliche Korrektionen bei den Hansenschen Mondtabellen angewendet — und in diesem Falle ist der Eövötseffekt einer astronomischen Korrektionsmethode analog — oder er wurde dort in keiner Form berücksichtigt, so müssen die Koordinaten der Mondbahn von den berechneten Werten abweichen. Und vielleicht werden die Astronomen bestätigen, daß die in den letzten Zeiten beobachtete Beschleunigung des Mondes zum Teil auf den Eötvöseffekt zurückzuführen ist.

Wie es auch immer sein mag, die erste Aufgabe ist die Anwendbarkeit des Eötvöseffekts in dem Sonnensystem auf experimentellem Wege zu bestätigen, d. h. durch außerordentlich genaue Pendelbeobachtungen, deren günstigster Zeitpunkt auf unseren Parallelen in der Nähe der Solstitien liegt.

Budapest, den 11. Januar 1922.

(Eingegangen 19. Januar 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P. **System Gaede, D. R. P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu-konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Erich Marx. Charakteristik und Theorie der Lautverstärkung in Entladungsröhren mit höherem Gasdruck 77
2. A. Kratzer. Die Gesetzmäßigkeiten der Bandensysteme . . . 127
3. J. B. Johnson. Bemerkung zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schrotoffekt 154

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9[illegible].

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible]. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei [illegible] des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen [illegible] bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Auszugsweiser Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen [illegible] Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Erfindungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript [illegible] einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text [illegible] werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible] sie hingehören.

[illegible] am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten [illegible]" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, [illegible] Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1922. № 2.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 67.

1. *Charakteristik und Theorie der Lautverstärkung in Entladungsröhren mit höherem Gasdruck;* von *Erich Marx.*

1. Problemstellung; Theorie auf Grundlage der gegebenen Charakteristik.

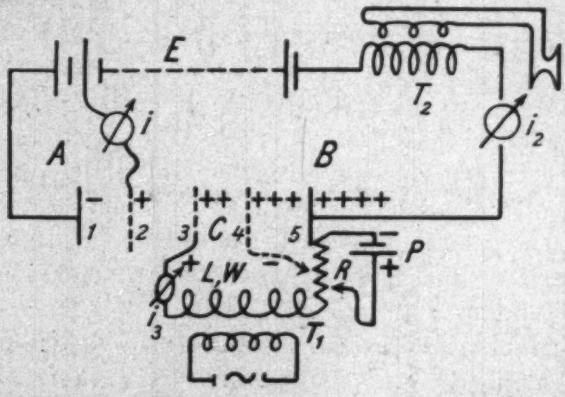
Die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit der Lautverstärkung einer mit Edelgas gefüllten Lautverstärkerröhre von der E.M.K. zweier in ihr angebrachter Relaiselektroden führte zu Ergebnissen, deren theoretische Behandlung im folgenden erfolgen soll. Die experimentelle Arbeit wird später veröffentlicht. Das Ziel der Theorie ist: *auf Grund der experimentell festgestellten Charakteristik die Lautverstärkung im Entladungsrohr quantitativ zu berechnen.*

Das theoretische Problem ist hier weniger weitgehend gefaßt als dies in Röhren mit Hockvakuum und Raumladungscharakteristik geschehen würde und durch Schottky, Barkhausen, M. v. Laue, Rukop, Meißner, Müller u. a. geschehen ist. Dort läßt sich die Charakteristik selbst aus Richardson-Effekt, dem hier im wesentlichen allein auftretenden Elektronenstrom und der Elektrodynamik berechnen, hier dagegen ist der Ionisationsvorgang im Verlauf der Charakteristik selbst ein vielfach veränderter und zu kompliziert, um sich einheitlich mathematisch fassen zu lassen. Auch die Kinetik der Ionen ist in Gasentladungsröhren bei hohem Potential und Druck eine viel zu komplizierte, um für die Zwecke der Lautverstärkungsberechnung einen mathematischen Ansatz zu liefern. Einen wesentlichen Erfolg kann man hier nur durch die Behandlung des Problems als Wechselstromproblem mit einem zwischen positiven und negativen Werten sich verändernden, durch die Charakteristik gegebenen Widerstand erreichen. Unter Zugrundelegung der Charakteristik lassen sich aber Erscheinungen quantitativ verfolgen, die auf anderem Wege der Berechnung vollkommen unzugänglich sind und bei der Komplikation der Schaltung

und der ganzen Schar der Gasentladungseffekte, die bei höherem Gasdrucke auftreten, es auch so lange bleiben mußten, als man versuchen wollte, den Mechanismus der Ionisation selbst zur Grundlage der Theorie zu machen. Wenn nun auch die mathematische Ableitung des Verlaufes der Charakteristik, also das $E = f(i)$ auf Grundlage der Kinetik der Ionen zu kompliziert ist, so läßt sich doch der beobachtete Verlauf der Charakteristik mit Hilfe der bekannten Vorgänge der Ionisation der Gase vollständig übersehen und verständlich machen. Bevor dies geschieht, mögen die experimentellen Grundlagen der theoretischen Behandlung in aller Kürze vorausgeschickt werden. Wegen aller Einzelheiten muß auf die später erscheinende Abhandlung über die experimentelle Untersuchung verwiesen werden.

2. Die Grundlage der experimentellen Anordnung und ihr Ergebnis.

Die Röhre mit 5 Elektroden (Fig. 1) wird durch eine Anodenbatterie E gespeist. Elektrode 1 und 2 dienen zur Kathodenstrahlerzeugung, wobei 1 Kathode und Netz 2 Anode des Kreises A ist.

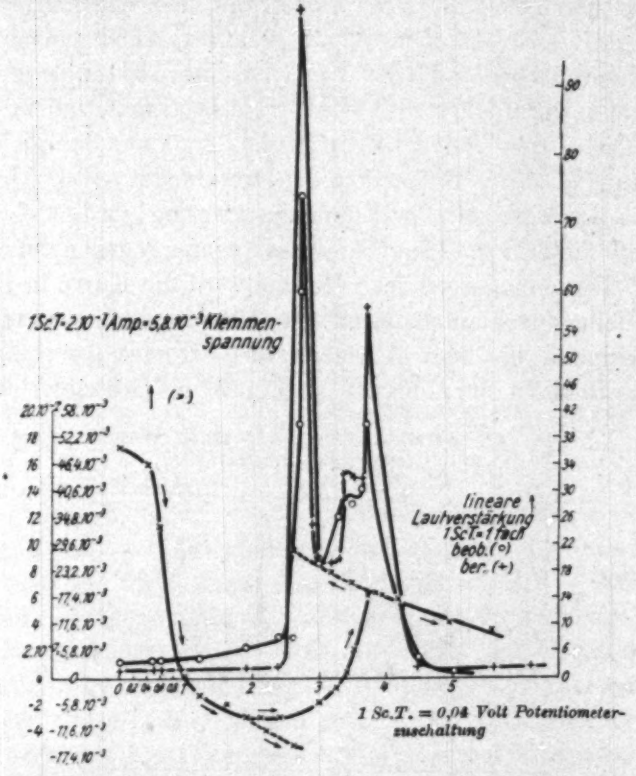


Schaltung der Röhrenelektroden in der Verstärkeranordnung zur Einstellung auf beliebige Äste der Charakteristik.

Fig. 1.

Elektrode 2 ist gleichzeitig Kathode für Elektrode 5. Die Netzelektroden 3 und 4, welche als „Steuerelektroden" oder „Relaiselektroden" bezeichnet werden, sind zwischen 2 und 5 angebracht. Der Anstieg des Potentials zur Anode hin ist durch Pluszeichen angedeutet. Die Relaiselektroden sind mit

einem Transformator T_1 und einer Potentiometerschaltung P verbunden. Die letztere ist *entgegengesetzt* geschaltet wie das durch die Pluszeichen gekennzeichnete Gefälle im Stromkreis B. *Auf der Gasstrecke 3—4 lagert sich also Anodengefälle und Potentiometergefälle übereinander.*



Links Ordinaten der beobachteten Klemmenspannung der Steuerelektroden, zu den ×-Zeichen gehörig

Die Abszissen sind die Potentialzuschaltungen zu den Steuerelektroden

Rechts Ordinaten der *beobachteten* Verstärkungskurve, zu den ○-Zeichen gehörig

Rechts Ordinaten der *berechneten* Verstärkungskurve, zu den +-Zeichen gehörig

Abhängigkeit der Klemmenspannung und beobachteter und berechneter Verstärkung von der Potentialzuschaltung zu den Steuerelektroden

Fig. 2.

Die bei T_1 in die Anordnung hineingesandte Stromschwankung wird in T_2 verstärkt empfangen. *Diese Verstärkung ist bei gegebener Anodenspannung des Kreises B Funktion der*

Klemmenspannung der Elektroden 3 und 4, hängt also nicht nur von der Potentialamplitude des zu verstärkenden Wechselstroms, sondern auch von der Potentiometereinstellung ab.

Die quantitative Berechnung der Abhängigkeit der Verstärkung des in T_1 in den Apparat hineingesandten, bei T_2 ihm entnommenen Wechselstroms von der Klemmenspannung an den Relaiselektroden bei konstanter Anodenspannung ist das theoretische Problem. Die Charakteristik, welche der Behandlung zugrunde gelegt wird, wird bestimmt, indem die Abhängigkeit der Anodenstromstärke i_2 von der Klemmenspannung y der Relaiselektroden untersucht wird. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Klemmenspannung (Ordinate) von der Potentiometer*zuschaltung* (Abszisse) wiedergegeben und durch die ×-Kurve eingezeichnet. Hierbei wird die Kurve in Richtung der Pfeile durchlaufen, wenn die Potentiometerspannung, von 0 beginnend bis zum Abreißen des Stromes gesteigert wird. Unterschiedlich hiervon ist in Fig. 3 als Abszisse nicht die

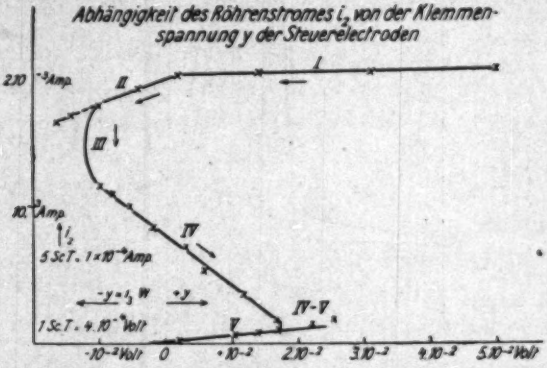


Fig. 3.

Änderung der Klemmenspannung, sondern diese selbst eingetragen und als Ordinate der Anodenstrom. Die als Abszisse aufgetragene Klemmenspannung ist hier aus Messung des Stromes i_3 (vgl. Fig. 1) und dem bekannten Widerstand W des Relaiskreises erhalten. Die gestrichelten Verlängerungen der Zweige II und V in Fig. 3 bzw. 2 stellen labile Zustände dar, die sich einstellen lassen, wenn man bei II in Richtung des Pfeiles die Potentiometerspannung steigert, bei V dagegen in entgegengesetzter Richtung die Potentiometerspannung ändert, also

eine anfänglich starke, gegenelektromotorische Kraft allmählich abnehmen läßt. Kommt man dagegen von Ast IV aus auf Ast III bzw. in Richtung V so zeigt sich, daß bei Steigerung der von außen zugeschalteten E.M.K. *die Klemmenspannung auf endlicher Strecke an den Stellen (II, III) und (IV, V) konstant bleibt, während der Strom sich schnell ändert.* In Fig. 2 ist außerdem die Abhängigkeit der Lautverstärkung von der Potentiometereinstellung P wiedergegeben. Hierauf wird später eingegangen. Die Einstellung konstanter Klemmenspannung in Fig. 2 ergibt bei konstanter Anodenspannung eindeutige Werte der Lautverstärkung, während zu einem Abszissenwert der Klemmenspannung in Fig. 3 bis zu drei verschiedene Lautverstärkungen gehören können.

Für das Verständnis der folgenden Untersuchung ist nun von größter Wichtigkeit:

Für jede Einstellung des Potentiometers (abgesehen von den Verlängerungsästen von II und V) **existiert ein einziger stabiler Wert der Klemmenspannung.** Wird das Potentiometer ein- und ausgeschaltet, so ergibt sich ein auf dem gleichen Aste liegender gleicher oder benachbarter Wert wieder. **Diese Stabilität gegenüber der statischen Potentiometereinstellung ist auch für den Ast IV (fallende Charakteristik) erfüllt. — Während dieser Ast IV gegenüber Aufladungen bei Einführung eines Wechselstromes** (vgl. § 11) **labil ist, bleibt der Pontiometereinstellungswert auch bei ihm, bei wieder verschwundener Aufladung der einzig stabile, so daß automatisch nach abgeflossener Ladung sich der Einstellungswert auch auf Ast IV wieder herstellt.** (Vgl, auch § 11.)

3. Die Deutung des Verlaufs der Charakteristik auf Grundlage der Ionenbewegung.

Wird die dem Gefälle der Anodenbatterie entgegengesetzt gerichtete Potentiometerspannung gesteigert, so verläuft die Charakteristik Fig. 3 zunächst auf dem Zweig I und geht dann mehr oder weniger knickartig in II, III, IV, V über. Die physikalischen Vorgänge, die bei Steigerung der Potentiometerspannung eintreten, sind aus folgendem Grundprinzip kinetisch zu verstehen:

Grundprinzip.

Durch Steigerung der Spannung der Elektrode 3, gegenüber der Spannung der Elektrode 2, werden die an 2 befindlichen Elektronen mehr und mehr von 2 fortgezogen, und es tritt allmählich ein Verarmungsgebiet zwischen 2 und 3 auf. Dadurch rückt das Gefälle der Anodenbatterie mehr und mehr an die Elektrode 2, d. h. der Kathodenfall an 2 wächst. Als notwendige Folge tritt eine kontinuierliche Abnahme der Stromstärke i_2 und gleichzeitig eine Verlagerung des Gebietes der Stoßionisation im Gase auf. Das Gebiet größter Ionisation verschiebt sich also von der linken Seite der Relaiselektroden 3 und 4, durch diese zur rechten Seite und — wie (Stadium 5) gezeigt wird — zurück. Durch diese Verlagerung muß notwendig gleichzeitig mit der Abnahme der Stromstärke im Anodenkreise eine Klemmenspannungsänderung zwischen den Relaiselektroden auftreten. Die Klemmenspannung y nimmt zunächst entsprechend der Verlagerung ab, d. h. dy ist zuerst negativ, geht alsdann über Null ins Positive über und wird bei weiterer Steigerung der Gegenspannung zum zweiten Male über Null gehend negativ.

Erstes Stadium.

Bei Anlegung einer schwachen Kompensationsgegenspannung an die Steuerelektroden wird beobachtet, daß die Stromstärke zwischen den Netzelektroden und gleichzeitig die Klemmenspannung an den Netzelektroden abnimmt. Die Leitfähigkeit der Gasstrecke $\frac{d\,i_2}{d\,y} = \varkappa$ ist also positiv und konstant. Der Vorgang ist dadurch bedingt, daß entsprechend dem einleitenden Prinzip der Kathodenfall an 2 wächst und durch die Steigerung des Potentials von 3 mehr Elektronen aus dem Kreis A in den Kreis B gelangen, wodurch die Klemmenspannung im Zweig I abnehmen muß. Da das Experiment zeigt, daß die Klemmenspannung in Richtung des Anodengefälles gerichtet bleibt, wird der Strom i_2 sowohl von den Elektronen getragen, die erst zwischen den Elektroden erzeugt sind als auch von denen, die aus dem Kreis A kommen.

Zweites Stadium.

Wird die Gegenkompensationsspannung weiter verstärkt, so wird nahezu knickartig eine stärkere, aber lineare Abnahme

der Stromstärke zwischen den Elektroden beobachtet (Ast II). Das Feld zwischen den Elektroden wird negativ. Infolgedessen haben wir zwischen den Steuerelektroden Elektrizitätsträger *gleicher* Ladung, welche *entgegengesetzt* laufen: in Richtung zur Anode der Verstärkerröhre laufen die Elektronen, welche im Kathodenfalle des erzeugenden Stromkreises *A* so beschleunigt wurden, daß sie das Gegenfeld der Kompensationsspannung überwinden können. Ihre Geschwindigkeit bleibt, wie im Stadium I, oberhalb der Ionisierungsspannung, so daß neue Ionen von ihnen gebildet werden. Diese aber haben keine Anfangsgeschwindigkeit und bewegen sich deshalb in Richtung der Kompensationsspannung, also entgegengesetzt wie die vom Durchgriffsstrome i_0 herrührenden. Das Gebiet stärkster Leitfähigkeit liegt im Stadium I ebenso wie in II noch zwischen den Elektroden 2 und 3, also noch nicht zwischen den Relaiselektroden. Aber bereits im Stadium I und II steigt das von der Anodenbatterie herrührende Gefälle zwischen 2 und 3 an, da das Kathodengefälle dicht an 2 zunimmt. Infolge der Zunahme des Kathodenfalls an Elektrode 2 kommen bereits im Stadium I und II mehr Elektronen in dem Raume 3 und 4 zur Stoßionisation. Durch die vermehrte Trägerzahl im Raume zwischen 3 und 4 nimmt die Klemmenspannung ab, und infolge der Zunahme des Kathodenfalles nimmt die Stromstärke i_2 ab. Beide Abnahmen erfolgen einander annähernd proportional, so daß $\varkappa = \frac{d\,i_2}{d\,y}$, angenähert konstant und positiv ist.

Drittes Stadium.

Wird die gegenelektromotorische Kraft der Kompensationsspannung weiter gesteigert, so zeigt das Experiment, daß das Gebiet stärkster Ionisation für den Kreis *B* nicht mehr an der Stelle vor der Elektrode 2 bleibt. Vielmehr, es entsteht zwischen Elektrode 2 und 3 ein Verarmungsgebiet an Ionen. Die Erklärung ist die folgende: Während das Potentialgefälle des Stromkreises *B* noch weitgehender an die Kathode des Stromkreises *B*, nämlich an Elektrode 2 heranrückt als in Stadium I und II, verschiebt sich durch den steigenden Kathodenfall des Kreises *B* das Gebiet stärkster Ionisation von seiner Lage im Stadium I und II mehr und mehr von Elek-

trode 2 fort zwischen die Relaiselektroden 3 und 4 hin. Die im Kathodenfalle der Elektrode 2 beschleunigten Elektronen werden nämlich zwischen 3 und 5 Stoßionisation erzeugen, wodurch bewirkt wird, daß die Klemmenspannung y zwischen den Relaiselektroden abnimmt, während durch die Zunahme des Kathodengefälles an 2, da die EMK. zwischen 2 und 5 konstant ist, der Anodenstrom i_2 abnehmen muß. Die Klemmenspannung y muß aber hier viel schneller als der Strom i_2 abnehmen. $\frac{di_2}{dy} = x$ wird größer und größer. Ist schließlich der Spannungsabfall zwischen den Relaiselektroden ganz zu vernachlässigen gegen den vor ihnen zwischen 2 und 3 und hinter ihnen zwischen 4 und 5, so liegt die ganze Leitfähigkeit zwischen 3 und 4, und eine weitere Steigerung des Elektrodenfalles von Elektrode 2 bewirkt dann zunächst nur eine weitere Abnahme des Anodengefälles zwischen 2 und 3, aber keine Änderung der Klemmenspannung y. Dann nimmt i_2 weiter ab, während $dy = 0$ wird. Dann ist die durch di_2/dy definierte Leitfähigkeit $k = \infty$.

Bei weiterer Steigerung der gegenelektromotorischen Kraft steigt der Kathodenfall weiter. Dadurch sinkt i_2 weiter. Es rückt aber das Gebiet der Ionisation durch Stoß alsdann noch weiter von der Kathode des Kreises B fort und über den Zwischenraum der Relaiselektroden hinaus in den Raum zwischen 4 und 5. Dadurch nimmt die Klemmenspannung wieder zu, während der Strom abnimmt, di_2/dy wird negativ.

Viertes Stadium.

Hiermit aber ist das Stadium IV der fallenden Charakteristik erreicht. Bei Zunahme der Klemmenspannung sinkt der Strom. Die „Leitfähigkeit“ rückt weiter an die Anode hin, der „Widerstand“ dehnt sich mehr und mehr bis zur Elektrode 4 hin aus.

Fünftes Stadium.

Wird die gegenelektromotorische Kraft noch weiter gesteigert, so wird zum zweiten Male ein Stadium erreicht, in welchem die im Kathodenfall beschleunigten Elektronen zwischen den Relaiselektroden zur Absorption kommen. — Während dies zum ersten Male im Stadium III dadurch zustande kam,

daß die gegenelektromotorische Kraft der Kompensation ein Verarmungsgebiet schuf, wodurch an Elektrode 2 ein Kathodenfall entstand und die Elektronen zwischen 3 und 4 zur Absorption gebracht wurden, geschieht dies jetzt durch elektrostatische Verzögerungen der vom Kathodenfall herrührenden Elektronen durch die Elektrode 4, welche steigend negativ gegen 3 wird.

Zusammenfassend ist also der Vorgang von Stadium I—V der folgende: Steigt die Potentiometerspannung, so wird zum ersten Male das Gebiet geringsten Widerstandes durch das Anwachsen des Kathodenfalles, von der Elektrode 2 nach 3—4 verlegt. Wenn die ganze „Leitfähigkeit", wie ich den reziproken Widerstand nennen will, zwischen 3 und 4 liegt, tendiert dy gegen 0, während i_2 schnell abnimmt; di_2/dy wird negativ. Die weitere Ausdehnung des Kathodenfalles rückt alsdann das Gebiet größter Leitfähigkeit über 4 hinaus. Erst eine starke Retardierung der im Kathodenfalle beschleunigten Elektronen durch ein noch stärkeres Gegenfeld an der Elektrode 4 bringt die Elektronen zum zweiten Male zwischen 3 und 4 zur Stoßionisation. Es wird also bei weiterer Steigerung des Kompensationspotentials eine Umkehr des Gebietes größter „Leitfähigkeit" erzeugt und dieses Gebiet größter „Leitfähigkeit" in den Raum zwischen 3 und 4 von der entgegengesetzten Seite hineingezogen, wie im ersten Falle. Durch das weitere Anwachsen des Kathodenfalles sinkt dann die Stromstärke i_2 weiter, die Klemmenspannung y aber nimmt durch die zwischen den Relaiselektroden abgefangenen Elektrizitätsträger jetzt ebenfalls ab. di_2/dy geht wieder über ∞ ins Positive, bis bei zu großem Gegenfelde der Strom abreißt.

4. Anwendung der Methode der fallenden Charakteristik.

Dies ist die kinetische Deutung der erhaltenen Charakteristik. Eine quantitative mathematische Fassung würde unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnen, dagegen führt die Methode der Wechselstromdynamik bei quasi stationärer Verteilung hier zum Ziele, wenn man den Einfluß eingeführter Überspannungen mathematisch faßt. Die Methode der Wechselstromdynamik ist neuerdings öfters auf Schwingungsröhren mit Hochvakuum angewendet worden, vor allen Dingen von

Hrn. Appleton.[1]) Nur kommt hier die wesentliche Komplikation des ausschlaggebenden Einflusses eingeführter Ladungen hinzu. Die Besonderheiten dieser hier im Gasentladungsrohr auftretenden Charakteristik und die ungeheure Komplikation des Falles für eine kinetische Behandlung machen die Berechnung der Lautverstärkung hier besonders interessant, beweisen aber auch von neuem die Fruchtbarkeit und Ausdehnbarkeit des alten Kaufmannschen[2]) Fundamentalansatzes der fallenden Charakteristik. Nur auf diesem Wege lassen sich die grundverschiedenen Erscheinungen, die bei identischer Einstellung des Potentiometers, je nach der Einführung der schwingenden E.M.K., mit Überspannung oder ohne Überspannung mathematisch fassen. Nur so wird eine Berechnung der Lautverstärkung möglich.

5. Aufstellung der Differentialgleichung und Integral der Klemmenspannung der Steuerelektroden als alleiniger Funktion der Wechselstromkonstanten des Kreises und des zeitlichen Verlaufs einer eingeführten Wechselstromspannung.

Für die Aufstellung der Differentialgleichung wird quasistationäre Verteilung angenommen. Es ist dies jedoch so zu verstehen, daß die hieraus folgende Anwendungsmöglichkeit der Kirchhoffschen Gleichungen ausgedehnt werden muß auf die diesen Gleichungen fremde Zulassung eines Stromes bei der Potentialdifferenz 0 auf der zu betrachtenden, stromdurchflossenen Strecke. Dieser 0-Strom ist der „Durchgriffsstrom", der dadurch entsteht, daß die Elektrizitätsträger aus den Nachbarkreisen durch die in diesen Kreisen vorhandenen Feldstärken, bis zu solchen Geschwindigkeiten beschleunigt werden, daß sie durch die Netze der Relaiselektroden auch dann hindurchfliegen, wenn zwischen letzteren kein Feld existiert. Der Durchgriffsstrom i_0, welcher durch die Netzelektroden geht, ist deshalb nicht dem Ohmschen Gesetz unterworfen, und in den Kirchhoffschen Gleichungen ist die Stromstärke, die im Kondensatorkreise fließt, nicht mehr allein gegeben durch Änderung der Ladung des Kondensators, sondern durch diese, vermehrt um den bei der Potentialdifferenz 0 der Kondensatorplatten fließenden Strom.

1) W. Appleton, Phil. Mag. 37. S. 129. 1919.
2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2. S. 158. 1900.

Dieser Ansatz kann nur näherungsweise gültig sein, denn die Aufladung der Netze muß die elektrostatische Einwirkung auf die Elektrizitätsträger des Nachbarkreises vermehren; innerhalb welcher Grenzen aber der Ansatz gilt, dafür ist ein einfaches Kriterium durch die Charakteristik selbst gegeben: Der Strom i_0 bleibt praktisch so lange konstant, als der Verlauf der Charakteristik linear bleibt, nur so lange aber als dies zutrifft, haben wir auch sonst im Kreise Unveränderlichkeit des zweiten maßgebenden Parameters, nämlich der Leitfähigkeit $\varkappa$, und der von ihr abhängenden übrigen Konstanten.

Da die Charakteristik (Fig. 3) sich ohne Zwang durch 6 geradlinige Strecken approximieren läßt, ergibt sich hieraus für die quantitative Anwendung der Theorie streckenweise Berechnung in der Art, daß für die Spannungsberechnung die jeweiligen Konstanten des Zweiges $\varkappa$, α, β usw. einzusetzen sind, über den die Stromspannungsänderung verläuft.

Die Aufstellung der Differentialgleichung erfolgt hier zunächst lediglich *für die durch die eingeführte Schwingung allein*, an den Relaiselektroden *erzeugten Schwingungspotentiale*. Das gleichzeitige Vorhandensein von denjenigen Potentialdifferenzen, welche aus Potentiometereinstellung und Anodengefälle resultieren, und das Vorhandensein einer, neben der sinusförmig eingeführten Spannung besonders existierenden und abklingenden Zündspannung, werden erst *später* in Ansatz gebracht. — Man kann über die Zweckmäßigkeit einer solchen getrennten Einführung zweifelhaft sein, sachlich bedenklich ist sie nicht, da keine Phasenverschiebungen zwischen den sich additiv verhaltenden E.M.K.s auftritt. Sie erfolgt hier deshalb, weil für die Bestimmung der Integrationskonstanten mir dieser Weg übersichtlicher und deshalb von Vorteil zu sein scheint: Die Einführung der Zündspannung kann ja auch ohne Einführung einer aufgedrückten Schwingung erfolgen, ist also ein an sich unabhängiger Vorgang, der mit einem anderen, synchron verlaufenden sich additiv zusammensetzen läßt.

Ob der Wechselstrom in Richtung des Pfeiles bei x eingeführt wird oder entgegengesetzt, ist gleichgültig. Es verschiebt sich dadurch nur in dem Integral der Differentialgleichung das Vorzeichen der eingeführten Spannung, da die

Konstante β praktisch unabhängig von der Richtung des Vorzeichens sich ergibt, weil $\varkappa W \gg 1$ ist.

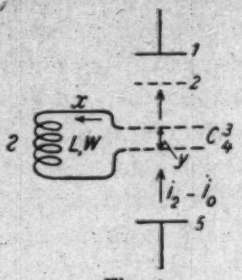


Fig. 4.

In Fig. 4 bezeichnet:

L die Selbstinduktion der Sekundärspule des Transformators T_1 der Fig. 1,

W ihren Widerstand,

C die Kapazität der Netzelektroden 3 und 4 bei anliegender Selbstinduktion L,

x die Stromstärke im Selbstinduktionskreis,

i_2 die Stromstärke im Anodenkreis,

i_0 die Stromstärke bei einer Klemmenspannung 0 zwischen dem Kondensator C im Anodenkreise,

y sei die Potentialdifferenz am Kondensator,

$di_2/dy = \varkappa$ die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden 3 und 4,

$E_0 \sin \omega t$ sei die in L induzierte elektromotorische Kraft, wo $\omega = 2\pi/\tau$ ist, und τ die Periode des Wechselstromes bezeichnet.

Dann erhält man bei Anwendung der Kirchhoffschen Gleichung

$$L\frac{dx}{dt} + Wx - y = -E_0 \sin \omega t, \tag{1}$$

$$x + i_2 - i_0 = -C\frac{dy}{dt}, \tag{2}$$

$$i_2 \doteq xy + i_0. \tag{3}$$

Hierbei ist also angenommen, daß der aus der Ladung des Kondensators fließende Strom $-C\frac{dy}{dt}$ überhaupt nicht durch den beim Potential 0 vorhandenen Durchtrittsstrom beeinflußt wird. Ferner ist angenommen, daß die Anodenspannung an den Elektroden 2 und 5 praktisch konstant ist, also praktisch nicht von den an den Steuerelektroden 3 und 4 eingeführten E.M.K.s beeinflußt wird. Dies ist bei der Höhe der Spannung ($\sim$ 150 Volt) gegenüber der geringen durch den Wechselstrom bedingten Klemmenspannung an 3 und 4 ($\sim$ einige Hundertstel Volt), und dem geringen Koppelungsgrad der Elektrodenpaare, eine an sich plausible Voraussetzung. — Im Ansatz kommt sie dadurch zum Ausdruck, daß in Gleichung (1) ein di_2/dt proportionales Glied fehlt, und daß in Gleichung (2) Änderungen des Anodenpotentials nicht in Ansatz gebracht sind. Es folgt für jeden Zweig mit bestimmtem i_0, wenn die Entladung im

wesentlichen über die Elektroden 3 bis 4 erfolgt, was in praxi zutrifft,

$$x + \varkappa y = -C\frac{dy}{dt}$$

$$-\varkappa\frac{dy}{dt} - C\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{W}{L}\left\{C\frac{dy}{dt} + \varkappa y\right\} - \frac{y}{L} = -\frac{E_0}{L}\sin\omega t$$

oder

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2y}{dt^2} + \dfrac{dy}{dt}\,\dfrac{\varkappa L + WC}{LC} + y\,\dfrac{\varkappa W + 1}{LC} = \dfrac{E_0}{LC}\sin\omega t \\ \text{oder} \\ y'' + \alpha y' + \beta y = \dfrac{E_0}{LC}\sin\omega t. \end{cases}$$

Es wird also hier die Differentialgleichung für die E.M.K. der Steuerelektroden vollkommen unabhängig von der Stärke des Durchgriffsstromes i_0.

Als Integral der Gleichung ergibt sich für den für unsere Zwecke allein in Betracht kommenden Fall, daß $\alpha^2 > 4\beta$ ist, als *Schwingungspotentialdifferenz* der Relaiselektroden:

$$(5)\quad y = \frac{|\delta|\sin(\omega t + \chi)}{\sqrt{\omega^4 + \omega^2(\alpha^2 - 2\beta) + \beta^2}} + e^{-\frac{\alpha}{2}t}(c_1 e^{\nu t} + c_2 e^{-\nu t}).$$

Hier ist gesetzt

$$(6)\quad \alpha = \frac{\varkappa L + WC}{LC};\quad \beta = \frac{\varkappa W + 1}{LC};\quad \delta = \frac{E_0}{LC},$$

$$(7)\quad \begin{cases} \nu = \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2 - 4\beta};\quad \sin\chi = \dfrac{\alpha\omega}{\sqrt{\omega^4 + \omega^2(\alpha^2 - 2\beta) + \beta^2}}\,\varepsilon; \\ \qquad\qquad \cos\chi = \dfrac{(\omega^2 - \beta)}{\sqrt{\omega^4 + \omega^2(\alpha^2 - 2\beta) + \beta^2}}, \\ \varepsilon = +1 \text{ für } \delta < 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = -1 \text{ für } \delta > 0. \end{cases}$$

Für die hier auftretenden Apparatkonstanten (vgl. S. 116) ist mit hinreichender Näherung zu setzen

$$\sin\chi \sim \varepsilon,$$

also

$$\chi \sim \mp\frac{\pi}{2},$$

wo das negative Vorzeichen für positives δ, das positive für negatives δ zu nehmen ist.

Ferner ist

$$\frac{\delta}{\sqrt{\alpha^2\omega^2 + (\omega^2 - \beta)^2}} \sim \frac{\delta}{\alpha\omega}.$$

Es wird dann

$$(7') \qquad y = \pm \frac{|\delta|}{a\,\omega} \sin\left(\omega t \mp \frac{\pi}{2}\right) + c_1 e^{-\frac{\beta}{a} t} + c_2 e^{-at}.$$

6. Anfangsbedingungen für das Schwingungspotential ohne Vorhandensein anderer E.M.K. an den Elektroden als den durch die Schwingung bedingten.

Die Anfangsbedingungen beim Einsetzen der Schwingung sind gegeben durch den Klemmenspannungswert von y zur Zeit $t = 0$ und durch die Abnahme der Ladung des Kondensators $-C\frac{dy}{dt} = i'$ zur Zeit $t = 0$, also durch

$$(8) \qquad -\frac{dy}{dt} = \frac{i'}{C}.$$

Dieser Strom ist nicht direkt gegeben, kann aber unter Umständen durch die Charakteristik festgestellt werden. Wenn nämlich die Charakteristik zeigt, daß für ein bestimmtes, zur Zeit $t = 0$ vorhandenes y, der Wert von dy/di_2, wenn i_2 Anodenstrom ist, verschwindet, und sich zeigen läßt, daß bei Steigerung einer von außen eingeführten Potentiometerspannung der Klemmenspannungswert y der Elektroden konstant bleibt, und i_2 allein sich ändert bei Änderung der Zusatzspannung, so kann man physikalisch schließen, daß bei Einführung einer Wechselstromspannung an den Elektroden, bei der dy/dt die Änderung durch die eingeführte E.M.K. ergibt, die Änderung der Klemmenspannung ebenfalls 0 ist, und deshalb nicht nur dy/di_2, sondern auch dy/dt verschwindet. Hierauf wird in § 9 zurückgekommen.

7. Gleichung für die Gesamtklemmenspannung der Steuerelektroden.

Bisher wurde lediglich die aus der dem Kondensatorkreis aufgedrückten Sinusschwingung resultierende Klemmenspannung berechnet.

Die Klemmenspannung an den Zwischenelektroden setzt sich aber aus drei Komponenten zusammen, von denen nur die bisher bereits betrachtete von der Schwingung selbst herrührt. Außer der durch die Schwingung erzeugten Potentialdifferenz der Elektroden besteht noch die E.M.K., die aus

Potentiometerspannung und Anodenspannung resultiert, die mit y_e bezeichnet werden soll. Außerdem aber können durch plötzlich eingeführten Induktionsstoß Überspannungen in den Kreis eingeführt werden, welche Ladungen der Elektroden verursachen, die unabhängig sind von den bei Einführung der E.M.K. $E_0 \sin \omega t$, den Elektroden erteilten Ladungen. Diese so eingeführten Kondensatorladungen werden sich ihrerseits über den Schwingungskreis entladen und zu Klemmenspannungen Veranlassung geben, die unabhängig von den bisher in Ansatz gebrachten sind.

Die gesamte, an den Elektroden auftretende Potentialdifferenz sei y_c. Dann setzt sich y_c aus den eben genannten drei Komponenten zusammen, und es ist

$$y_c = y + y_e + y_q, \tag{9}$$

wo

y die von der Schwingung erzeugte in § 5 diskutierte E.M.K. ist, für den Fall, daß zur Zeit $t = 0$, $y = 0$,

y_e die aus Anodenspannung und Potentiometerspannung jeweilig resultierende („statische Klemmenspannung"),

y_q die durch eine plötzliche Ladung der Zwischenelektroden hervorgerufene Klemmenspannung ist. y_q kann man auch als „Zündspannung" bezeichnen.

Wenn $\alpha^2 > 4\beta$ ist, so ist für y wieder Formel (6), (7) und (7') zu benutzen, und es ist

$$y_c = \frac{\delta \sin(\omega t + \chi)}{\sqrt{\alpha^2 \omega^2 + (\omega^2 - \beta)^2}} + c_1 e^{-\frac{\beta}{\alpha} t} + c_2 e^{-\alpha t} + y_q + y_e. \tag{10}$$

8. Bestimmung der Klemmenspannung der Steuerelektroden, welche bei plötzlicher Einführung einer Überspannung eintritt.

Wird ein Strom von der Stärke x_q durch die Induktionsspule geschickt, so entsteht die E.M.K. $L \frac{d x_q}{d t}$. Wenn y_q die Potentialdifferenz am Kondensator bezeichnet, so ist

$$x = \frac{y_q}{W} - \frac{L}{W} \frac{d x_q}{d t}, \tag{1'}$$

$$x_q + i_2 - i_0 = - C \frac{d y_q}{d t}, \tag{2'}$$

$$i_2 = \varkappa y_q + i_0. \tag{3'}$$

Die Differentialgleichung, die sich in gleicher Weise wie in § 5 ergibt, ist

$$y_q'' + \alpha y_q' + \beta y_q = 0,$$

wo α und β dieselben Konstanten sind, wie in den Formeln (6). Ist $L\frac{dx_q}{dt}$ sehr groß gegen xW, so ist $y_q = L\frac{dx_q}{dt}$, nimmt also mit zunehmendem Strom x_q zu, mit abnehmendem ab.

Die Größe der von der Ladung der Elektroden allein zu irgendeiner Zeit bedingten elektromotorischen Kraft an den Elektroden wird demnach erhalten, wenn man in dem Integral für den Ablauf der Schwingung (5) die Amplitude der aufgezwungenen Schwingung gleich Null setzt. Dann ist nach Formel (5) bei verschwindendem δ, y_q sofort erhältlich als

$$(11)\quad y_q = e^{-\frac{\alpha}{2}t}(c_{1,q}e^{\nu t} + c_{2,q}e^{-\nu t}) = c_{1,q}e^{-\frac{\beta}{2}t} + c_{2,q}e^{-\left(\alpha-\frac{\beta}{\alpha}\right)t}.$$

Die Konstanten ergeben sich aus den Anfangsbedingungen. Erstens zur Zeit $t = 0$ sei in Gleichung (9) $y = 0$, bzw. so klein, daß es gegen y_e und y_q zu vernachlässigen ist, $y_e = y_0$, also $y_q = y_0 - y_e$, also erhält man zur Konstantenbestimmung als erste Gleichung zur Zeit $t = 0$

$$(12)\qquad y_0 - y_e = c_{1,q} + c_{2,q}.$$

Bei Aufstellung der zweiten Gleichung ist zu beachten, daß eine Abnahme des Elektrodenpotentials nur so weit erfolgt, als eine Änderung der Ladung der Elektroden stattfindet. Diese Ladungsveränderung erfolgt aber nur partiell. Der Teil der Ladung, der aus Potentiometereinstellung und Anodenspannung resultiert, bleibt unverändert, also ist, da der Strom wesentlich über die Gasstrecke mit normaler Charakteristik abfließt, der Strom $(y_0 - y_e)\,x$, wo x positives Vorzeichen hat, demnach:

$$(13)\qquad \left(\frac{dy_q}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{(y_0 - y_e)x}{C} = -\frac{\beta}{\alpha}c_{1,q} - \alpha c_{2,q},$$

oder da $x/C = \alpha$ ist,

$$(14)\qquad -y_0\alpha = -y_e\alpha - \frac{\beta}{\alpha}c_{1,q} - \alpha c_{2,q}.$$

Multipliziert man (12) mit β/α und addiert zu (14), so wird

$$(15)\qquad c_{1,q} = 0; \qquad c_{2,q} = y_0 - y_e.$$

Demnach wird mit hinreichender Näherung

$$y_q = (y_0 - y_e)e^{-\alpha t} = y_q e^{-\alpha t}. \tag{16}$$

Hier bezeichnet y_q die bei Einführung einer besonderen Zündspannung $-L\frac{dx_q}{dt}$ erzeugte Klemmenspannung der Elektroden zur Zeit $t = 0$.

9. Bestimmung der Konstanten des Integrals für die aufgedrückte Schwingung.

Zur Gewinnung der vollständigen Gleichung sind noch die Konstanten c_1 und c_2, dieselben, die in Gleichung (7') auftreten, zu bestimmen. Auf die Schwierigkeiten, die sich hier bieten, wurde bereits in § 6 hingewiesen.

Zunächst ergibt sich aus der Bedingung zur Zeit $t = 0$, $y = 0$

$$0 = -\frac{|\delta|}{\alpha\omega} + c_1 + c_2, \tag{17}$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \frac{|\delta|}{\alpha^2\omega} - \frac{\beta}{\alpha}c_1 - \alpha c_2 \tag{18}$$

und hieraus

$$c_2 = -\frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}}{\alpha}, \qquad c_1 = \frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}}{\alpha}. \tag{19}$$

In dieser Gleichung (19) ist $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$ unbekannt. Die Lösung des ganzen Problems hängt davon ab, daß es gelingt, aus den physikalischen Bedingungen diese Größe in meßbaren Einheiten zu bestimmen.

Die Konstante α ist für die fallende Charakteristik der Größe und dem Vorzeichen nach von dem α bei steigender Charakteristik verschieden.

In § 6 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Charakteristik zeigt, daß bei Änderung der von außen an die Zwischenelektroden herangebrachten E.M.K. der Wert der Klemmenspannung der Zwischenelektroden, y_e, konstant bleiben kann. Dies ist für diejenigen Werte der Klemmenspannung *tatsächlich erfüllt,* für welche die fallende Charakteristik in steigende übergeht, also für *die Begrenzungswerte des fallenden* Astes der Charakteristik. Es ist hier $dy_e/di_2 = 0$. Der physikalische

Vorgang, welcher bewirkt, daß in der Charakteristik y_e, trotz Änderung der Potentiometerspannung, *konstant* bleibt, beruht darin, daß letztere eine Änderung des Widerstandes der Gasstrecke bewirkt, welche eine, der Potentiometerspannung gleiche, aber entgegengesetzte Änderung des Anodengefälles zwischen 3 und 4 zur Folge hat.

Ist demnach an der Stelle $y_e = \bar{y}_0$, wo $\bar{y}_0$ einen der Begrenzungswerte des Astes IV der Fig. 3 darstellt, so ist y_e bei Einwirkung einer von außen kommenden kontinuierlich veränderlichen E.M.K. zunächst *nicht veränderlich*. Ist die von außen einwirkende Kraft die E.M.K. des Wechselstromes, so ist also auch $\frac{dy_e}{dt} = 0$. Es fließt ebensoviel durch den Aufladestrom über die fallende Charakteristik zu, wie über die steigende abfließt.

Es ist demnach nach Gleichung (9)

$$\frac{dy_q}{dt} = -\frac{dy}{dt} \tag{20a}$$

und mit Berücksichtigung von (13)

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y_e=\bar{y}_0} = \frac{(\bar{y}_0 - y_e)\varkappa_+}{C}, \tag{21}$$

wo $\varkappa_+$ bedeutet, daß der Abfluß bei steigender Charakteristik stattfindet. Für den Zweig mit konstantem negativem $\varkappa$ ist aber der Aufladestrom $C\frac{dy}{dt}$ für $y = 0$ und $t = 0$ derselbe, wie für $y = \bar{y}_0$ und $t = 0$.

Es ist demnach (19)

$$c_2 = -\frac{(\bar{y}_0 - y_e)\varkappa_+}{C\alpha}, \qquad c_1 = \frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \frac{(y_0 - y_e)\varkappa_+}{C\alpha}. \tag{19'}$$

Nun ist für *normale*, steigende Charakteristik $\frac{\varkappa}{C} = \alpha$, also

$$c_2 = -(\bar{y}_0 - y_e), \qquad c_1 = \frac{|\delta|}{\alpha\omega} + (\bar{y}_0 - y_e). \tag{19''}$$

Für *fallende* Charakteristik ist aber das im Nenner stehende α negativ, also wird in diesem Falle

$$c_2 = -(\bar{y}_0 - y_e)\frac{\alpha_+}{\alpha_-}, \qquad c_1 = \frac{|\delta|}{\alpha\omega} + (\bar{y}_0 - y_e)\frac{\alpha_+}{\alpha_-}. \tag{19'''}$$

10. Allgemeine Gleichung für die Klemmenspannung der Steuerelektroden in Einheiten der aus der Charakteristik und den Apparatkonstanten erhaltenen Parameter, bei Berücksichtigung von Anodengefälle, Potentiometereinstellung, Zündspannung und zu verstärkendem Wechselstrom.

Die allgemeine Gleichung für die an den Relaiselektroden auftretende Klemmenspannung bei Berücksichtigung von Kompensationsspannung, Anodenspannung, Zündspannung und Schwingungspotential wird demnach bei Substitution der Werte (16) und (19) in Gleichung (10) bei Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung *im Falle steigender Charakteristik*:

$$(22)\quad \begin{cases} y_e = \dfrac{\delta}{\alpha\,\omega}\sin\left(\omega t - \dfrac{\pi}{2}\right) + y_e + \left(\dfrac{|\delta|}{\alpha\,\omega} + \bar{y}_0 - y_e\right) e^{-\frac{\beta}{\alpha}t} \\ \qquad\qquad + (-\bar{y}_0 + y_q + y_e)\, e^{-\alpha t}, \end{cases}$$

oder bei Einführung der physikalischen Wechselstromkonstanten wird die *effektiv an den Elektroden auftretende Klemmenspannung*

$$(22')\quad \begin{cases} y_e = \dfrac{E_0}{\varkappa L\,\omega}\sin\left(\omega t - \dfrac{\pi}{2}\right) + y_e + \left(\dfrac{|E_0|}{\varkappa L\,\omega} + \bar{y}_0 - y_e\right) e^{-\frac{W}{L}t} \\ \qquad\qquad + (-\bar{y}_0 + y_q + y_e)\, e^{-\frac{\varkappa}{C}t}. \end{cases}$$

Im Falle fallender Charakteristik ist

$$(22'')\quad \begin{cases} y_e = \dfrac{\delta}{\alpha_-\,\omega}\sin\left(\omega t - \dfrac{\pi}{2}\right) + y_e + \left[\dfrac{|\delta|}{\alpha_-\,\omega} + (\bar{y}_0 - y_e)\dfrac{\alpha_+}{\alpha_-}\right] e^{-\frac{\beta}{\alpha}t} \\ \qquad\qquad + \left[y_q - (\bar{y}_0 - y_e)\dfrac{\alpha_+}{\alpha_-}\right] e^{-\alpha_- t}. \end{cases}$$

In letzterem Falle überwiegt aber, wie in § 11 gezeigt wird, das letzte Glied nach sehr kurzer Zeit die übrigen.

Hierin bedeutet also

$\bar{y}_0$ *den aus der Charakteristik zu entnehmenden Wert* der Klemmenspannung *an der Begrenzung der fallenden Charakteristik* (Begrenzung von Ast IV in Fig. 3),

y_q die *durch* Einführung einer *Zündspannung* $-\dfrac{L\,dx}{dt}$ erzeugte *Klemmenspannung*,

y_e die *aus Anodenfall und Potentiometereinstellung* resultierende Klemmenspannung.

Der Faktor von $e^{-\alpha t}$ werde $= \bar{c}_2$ gesetzt und $\bar{c}_2$ als *Zündungskonstante* bezeichnet.

y_q ist bei schnell anwachsendem Strom positiv, bei schnell abnehmendem negativ (vgl. oben § 8). Auch ist ersichtlich: *Die Zündungskonstante $\bar{c}_2$ ist bei eingeführter Zündspannung ebenso vorhanden, wie bei fehlender Überspannung.* Erfolgt aber das Einschalten der Zündspannung so, daß $\bar{c}_2$ verschwindet, so wird y_e annähernd durch die Gleichung gegeben

$$(22'') \qquad y_e = \frac{\delta}{\alpha\,\omega}\left(\sin\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + y_e \mp \left(\frac{|\delta|}{\alpha_- \omega}\right) e^{-\frac{\beta}{\alpha}t}.$$

11. Die Selbstaufladung bei fallender Charakteristik und ihr Vorzeichen.

In Gleichung (22″) wächst bei fallender Charakteristik, d. h. bei negativem $\varkappa$, das zweite Exponentialglied, wenn sein Koeffizient $\bar{c}_2$ nicht verschwindet, rapide an, da α_- selbst negativ und sehr groß ist. Gegenüber diesem Gliede $\bar{c}_2 e^{-\alpha t}$ sind alle übrigen Glieder der rechten Seite zu vernachlässigen. Dieses Anwachsen erfolgt also unabhängig vom Vorzeichen der Amplitude δ, so lange, bis diejenige Spannung an den Relaiselektroden erreicht ist, bei welcher die Charakteristik wieder steigend wird, α also positive Werte annimmt, und die Aufladung abgedämpft ist.

Wenn nun die Aufladung bei Einschaltung des Wechselstromes automatisch bis zur Grenze der fallenden Charakteristik ansteigt, so ist die Möglichkeit gegeben, daß ein Hinzukommen einer in Richtung der Aufladung gehenden Wechselstromamplitude oder eine sehr energische Aufladung allein bewirkt, daß die Charakteristik von dem Ast IV auf den benachbarten Ast übergeht, also bei positiver Klemmenspannung y_e auf den Ast V, bei negativer auf den Ast II (vgl. § 13). Würde dies bei beliebig kleiner Amplitude stattfinden, so müßte aus dem Umspringen der Charakteristik sich automatisch eine Erregung von Eigenschwingungen im Rohre ausbilden. Denn wenn bei Steigerung der von außen eingeführten E.M.K., wie sie in dem Gleichstromdiagramm Fig. 3 durchgeführt ist, die Charakteristik umgeschlagen ist, so wird die durch $\bar{c}_2 e^{+|\alpha|t}$ erworbene Ladung nicht mehr ergänzt, da jetzt die Gasstrecke normale Charakteristik zeigt, also im Exponentialausdruck den Exponenten $-\alpha t$ hat. Die Folge davon ist, daß diese erworbene Ladung abfließt in den Strom der Stärke $(\bar{y}_0 - y_e)\varkappa$.

Durch dieses Abfließen der Ladung $\bar{y}_0 C$, verringert sich also die durch Gleichung (22) gegebene [nicht (22′)] Klemmenspannung so lange, bis das Potential $\bar{y}_0$ auf y_e gesunken ist. Ist dieser Wert y_e auf dem normalen Aste erreicht, dann kann die Charakteristik aber nicht mehr die des Astes V bzw. II bleiben, denn für die *auf Ast IV* eingestellte Potentiometerspannung ist *die einzig stabile Einstellung* die durch unveränderte konstante Anodenspannung und konstante Potentiometerspannung bedingte Einstellung *auf dem Aste IV.* (Vgl. oben § 2 letzten Abschnitt und § 12 Schluß.) Also würde die Stromstärke nach Erreichung des labilen Wertes y_e auf dem normalen Aste automatisch auf den stabilen Wert y_s des Astes IV zurückspringen. Durch die hierbei verursachte Stromschwankung di/dt würde eine Zündspannung $L\frac{di}{dt} = y_z$ erzeugt, die den Vorgang stationär machen würde. Dieser Vorgang findet in der Tat (vgl. § 13) statt, wenn *nach erfolgter Zündung* eine schwache Wechselspannung auf die Elektroden kommt. Dann verläuft der Wechselstrom auf der Gasstrecke normaler Charakteristik. Nun aber findet eine Schwingungs*erregung* des Rohres bei Einführung schwacher Erregung sicher *nicht* statt. Sie würde stattfinden, wenn der Übergang vom fallenden auf einen Nachbarast allein durch das schnelle Anwachsen der Aufladefunktion $\bar{c}_2 e^{+\frac{\varkappa}{c}t}$ bedingt wäre. Denn diese wird bei der Größe von $\alpha = \frac{\varkappa}{c}$ so stark, daß auch ein sehr geringes $\bar{c}_2$ die Erreichung eines Klemmenspannungswertes, bei welchem die Charakteristik umschlägt, nicht verhindern könnte.

Es folgt hieraus, daß im Momente der Einschaltung *im Apparate gegenelektromotorische Kräfte sich bilden müssen, welche der Aufladung zur Zeit* $t = 0$ *entgegen wirken.* Diese bestehen hier offenbar in einer sich ausbildenden *Polarisationsschicht,* einer Doppelschicht, *welche nur dann durchbrochen wird, wenn der Wert der Aufladefunktion schon beim Einsetzen der Schwingung eine Größe hat, welche den Wert von* $-(\bar{y}_0 - y_e)\alpha_+/\alpha_-$, *der nur von der Größenordnung* 10^{-2} *Volt ist, beträchtlich übersteigt.*

Würde also bei beliebig kleiner Amplitude die Aufladung stark genug sein, um die Potentialverteilung zwischen den

Elektroden so zu verändern, daß der Ast II bzw. V der Charakteristik sich herstellt, so würde die mit dem Zündungskoeffizienten $-(\bar{y}_0 - y_s)\alpha_+/\alpha_-$ versehene Exponentialfunktion, also die ohne Sonderzündung, eine Aufladung bewirken, die sich auf dem Ast II oder V entladen würde, bis die Ladung durch den Strom wieder so weit verschwunden ist, daß sich die allein stabile, eingestellte Einstellung auf dem Ast IV wieder herstellt. Da dies nicht der Fall ist und da die Erfahrung zeigt, daß der Zündungskoeffizient *nicht beliebig klein* sein kann, muß bei schwacher Aufladungserregung die geschilderte Gegenspannung vorhanden sein.

Jedes Anlegen einer Spannung im Bereiche fallender Charakteristik führt hier offenbar zu einer durch die Aufladung hervorgerufenen Polarisationsschicht, welche bewirkt, daß nach dem ersten Zeitmoment für x und für C nicht mehr die Werte bestehen bleiben, welche die Voraussetzung für die dauernde Gültigkeit der Gleichung (22) sind. Die Bildung dieser Doppelschicht ist an Zeiten gebunden. die nach Minuten, nicht nach Bruchteilen von Sekunden zählen. Dies geht daraus hervor, *daß, wenn durch erfolgte starke Zündung die Doppelschicht einmal zerstört ist, ein sehr viel kleinerer Zündkoeffizient genügt, um die Charakteristik vom fallenden auf den steigenden Ast umzusteuern, als vorher*, und daß diese Erleichterung während langer Pausen anhält. Derartige Erscheinungen sind in Entladungsröhren von höherem Druck ja vielfältig bekannt. Die Bildung dieser Polarisationsschicht wird, wie das Experiment lehrt, durch die statische Klemmenspannung y_e bestimmt. Es zeigt sich nämlich aus den später diskutierten Beobachtungen, *daß die Aufladung bei positiv gerichteter statischer Klemmenspannung nur in positiver Richtung stattfindet, bei negativer nur in negativer Richtung.*

Da nun das Vorzeichen der Aufladung durch das Vorzeichen von $\bar{c}_2$ nach den Voraussetzungen der Theorie allein bestimmt sein sollte, dieses aber durch das Vorzeichen der Zündung y_q willkürlich eingestellt werden kann, so müßte man, wenn keine gerichteten Kräfte dem Anstiege der Spannung auf der fallenden Charakteristik entgegenwirken würden, erwarten, daß bei positivem y_e auch Zündung in negativer, bei negativem y_e in positiver Richtung eintreten kann. *Aus der*

quantitativen Übereinstimmung der berechneten Verstärkung mit der beobachteten, welche dann und nur dann vorhanden ist, wenn die Annahme zutrifft, daß durch die statische Klemmenspannung y_e die Richtung der Aufladung gegeben ist, läßt sich ex juvantibus der Beweis dafür erbringen, daß bereits die statische Klemmenspannung die Richtung der Doppelschicht bestimmt. Am Übergang von fallender zu steigender Charakteristik wird $\varkappa = \infty$. In praxi tritt an diesen Stellen, an denen die Charakteristik umschlägt, bei steigender, von außen eingeführter E.M.K. zunächst Konstanz der Klemmenspannung ein. Dies zeigt auch die statische Charakteristik Fig. 3. Während aber bei Gleichstromspannung auch die in der nun folgenden rapiden Veränderung der Stromstärke auftretenden Stromspannungswerte sich fest einstellen lassen, findet bei Einführung von Wechselstrom ein mehr sprunghaftes Umschlagen der Charakteristik von dem fallenden auf den steigenden Ast statt, wenn die Zündung für diesen Übergang überhaupt ausreicht. Z. B. steigt mit Überschreitung der Klemmenspannung von $-9 \cdot 10^{-3}$ Volt, i_2 sofort von dem Wert $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Amp. auf $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp.

12. **Zusammenfassung des entwickelten Mechanismus der Spannungserzeugung der Steuerelektroden bei Einführung des zu verstärkenden Wechselstromes.**

Es wird sich hiernach also folgender Vorgang an den Zwischenelektroden abspielen: Durch statische Einstellung einer Hilfspotentialdifferenz mit Hilfe eines Potentiometers wird die E.M.K. der Zwischenelektroden auf einen Wert gebracht, bei dem die Stromspannungscharakteristik fallend ist. Wird alsdann bei dieser Einstellung eine Überspannung erzeugt, während die Schwingungserregung einsetzt, so bewirkt diese Schwingung bereits bei praktisch sehr kleiner Schwingungsamplitude eine sehr schnelle automatische Steigerung der eingestellten Potentialdifferenz und einen Umschlag der fallenden (mit negativem $\varkappa$) Charakteristik in steigende, und zwar wird die steigende Charakteristik (mit positivem $\varkappa$) mit solcher Geschwindigkeit erreicht, daß die aufgedrückte Schwingung in ihrer Phase noch vollkommen am Anfange sich befindet (vgl. § 13). Das Vorzeichen des Aufladestromes ist unabhängig von der Richtung der Amplitude des eingeführten Wechsel-

stromes. Der Anstieg des Aufladestromes findet seine Begrenzung am Übergange von fallender zu steigender Charakteristik. Hier springt die Stromstärke in praxi vom fallenden Ast auf den normalen. Dann ist die Dämpfung wieder positiv und die Selbstaufladung des Kondensators hört auf.

Mit Erreichung der normalen Charakteristik beginnen aber völlig andere Bedingungen. Erstens hat die Gasstrecke eine vollkommen andere Leitfähigkeit bekommen als Folge des unter (3) beschriebenen ionenkinetischen Vorganges. Die Leitfähigkeit der Gasstrecke, die auf dem Ast IV negativ war, ist auf Ast II bzw. V positiv geworden. Hierdurch sind die Wechselstromkonstanten $\varkappa$, α, β, δ andere geworden. Außerdem aber ist dann die Klemmenspannung an den Relaiselektroden nicht oder nicht nur durch die aufgedrückte Wechselstromschwingung und die aus Kompensationsspannung und Anodenpotential resultierende E.M.K. bestimmt, sondern außerdem durch die sich über die Klemmenspannung lagernde, nach Gleichung (16) abklingende Aufladung bedingt. *Also: die Selbstaufladung ist zwar auf dem Ast V bzw. II durch die dort herrschende positive Dämpfung unmöglich, aber die bei Einstellung und Zündung auf dem Ast IV mit negativer Dämpfung erworbene Ladung besteht noch auf Ast II bzw. V. Die Klemmenspannung der Elektroden wird also hier durch Gleichung* (22) *beherrscht.* **Ist also auf Ast IV durch das Potentiometer eingestellt, so werden Ast II und Ast V so lange zu zeitlich stabilen Einstellungen, als eine negative oder positive Zündungsaufladung existiert, welche von der durch das eingestellte Potentiometerpotential verursachten, verschieden ist. Ist diese Ladung abgeflossen, so stellt sich der statisch einzig stabile Einstellungswert der Potentiometereinstellung wieder her.** (Vgl. S. 81 und S. 97.)

Das Umschlagen der Charakteristik ist hierbei an die Existenz eines starken Zündungskoeffizienten gebunden. Ist aber die Zündung einmal erfolgt, so vergehen längere Zeiten, innerhalb deren der Zündungskoeffizient sehr viel kleinere Werte haben kann.

13. Prinzip der Berechnung des Verstärkungsgrades.

Für jeden statischen Einstellungswert der Charakteristik (y_e, i_2) läßt sich nach den Formeln (22) der durch eine ein-

geführte Wechselstromspannung auftretende Klemmenspannungswert y_e berechnen und der dazu gehörige Stromwert i_2 aus dem Diagramm (Fig. 3) entnehmen. Solange die durch die Einführung der Wechselspannung verursachte Änderung der Klemmenspannung y_e auf einem linearen Aste verläuft, bleiben die Parameter $\varkappa$ und α unverändert. Wo diese Änderung an den Begrenzungswerten des fallenden Astes der Charakteristik statt hat, ist aus der Charakteristik, nicht aus den Gleichungen zu entnehmen. Wann aber nach erfolgtem Übergang auf den normalen Ast zum zweiten Male ein Umschlag der Charakteristik stattfindet, darüber sagt weder die Gleichung noch die Charakteristik etwas aus. Aus den Ausführungen der beiden vorigen Kapitel geht aber bereits hervor, daß die Ionisationsverteilung desjenigen Astes der Charakteristik, welcher nur durch die Selbstaufladung erreicht werden konnte, nur so lange bestehen bleiben kann, als die durch die Zündung und die ihr folgende Schwingungsaufladung erworbene Aufladung besteht. Würde keine neue Zündung eintreten, so würde mit dem Moment des erfolgten Abflusses der Ladung durch den Strom $\varkappa(\bar{y}_e - y_e)$ diejenige Potentialverteilung im Entladungsrohr sich wieder einstellen, welche durch die Potentiometereinstellung bedingt ist. Da eben die im Zustand fallender Charakteristik erworbene Aufladung es allein bewirkt, daß Ast II bzw. V zeitweilig zu einer Stabilitätseinstellung des Entladungsrohres wird, so muß nach Abklingen der Aufladung der ursprüngliche Zustand sich wieder herstellen. Ist demnach die Spannung y_e des fallenden Astes beim Abklingen der erworbenen Ladung auf dem normalen Ast II oder V erreicht, so springt der Strom von diesem Spannungswert auf den gleichen, aber stabilen der Potentiometereinstellung auf Ast IV zurück, wobei die Stromstärke bei dem Sprung von II auf IV abnimmt, bei dem von V auf IV ansteigt. Erfolgt also dieses Zurückspringen *bei positiver Aufladung*, so nimmt *der Strom plötzlich stark zu.* Es entsteht somit wieder, wie in § 10 ausführlich dargetan, eine positive Überspannung y_q, also wieder Zündung der *Schwingungsaufladung in Richtung abnehmenden Stromes.* Ist dagegen ursprünglich die Aufladung nach negativen y_e hin gerichtet gewesen und ist infolgedessen der obere Ast II der Charakteristik erreicht worden, so erfolgt ein

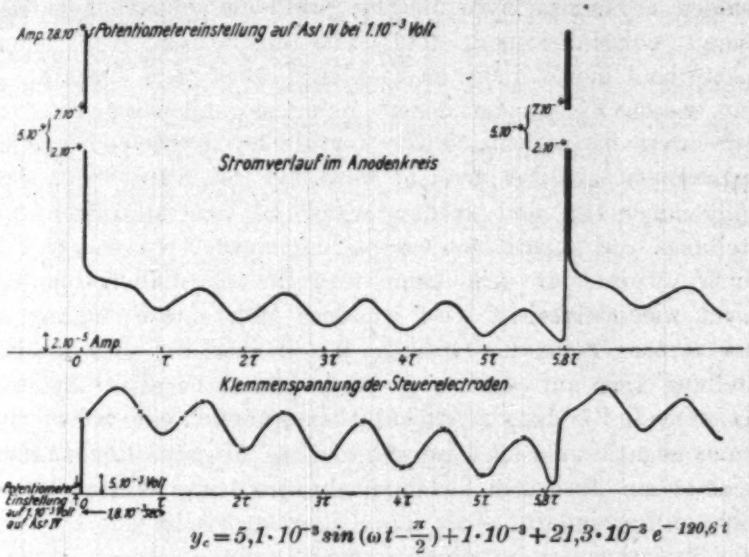
Zurückspringen auf die Kompensationseinstellung wieder bei Erreichung des Spannungswertes y_e auf dem normalen Ast II. In diesem Falle aber springt der Strom *von größeren Stromstärken auf schwächere* zurück *und es wird die Zündung in negativer Richtung der Schwingungsaufladung, also in Richtung zunehmenden Stromes hin*, erfolgen.

Es werden also in beiden Fällen die gleichen Anfangsbedingungen wieder hergestellt. *Der Anfangszustand wird zum stationären.* Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges ist gegeben durch die Zeitgleichung

$$t = \frac{1}{\alpha} \lg \frac{\bar{y}_0}{\bar{c}_2}, \tag{22''''}$$

und erfolgt so schnell, daß er nur einen geringen Bruchteil der Schwingungsdauer des eingeführten Wechselstromes darstellt (vgl. S. 117). — Ist z. B. auf den Punkt ($1 \cdot 10^{-3}$ Volt, $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.) der fallenden Charakteristik, Klemmenspannung und Stromstärke mit Hilfe des Potentiometers eingestellt (vgl. Fig. 3) und wird bei dieser Einstellung eine Schwingung eingeführt, so findet Aufladung bis zum Punkt (17,4 Volt, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.) statt, alsdann Überspringen der Charakteristik auf den Punkt (17,4 Volt, $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.) und der zeitliche Verlauf der Schwingung im Gase ist durch die Charakteristik des Zweiges V bis zu dem Zeitpunkt bestimmt, an welchem die Ladung der Elektroden auf den Wert $1 \cdot 10^{-3}$ Volt gesunken ist. Dann setzt jäher Anstieg der Stromstärke bis zum Punkte ($1 \cdot 10^{-3}$ Volt, $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.) mit gleich darauf einsetzendem Abfall wie vorher ein. *Es besteht demnach die Schwingung aus einer Anzahl Amplituden Δi_2, deren Größe sich aus der Gleichung für y_e berechnet und bestimmt wird durch die Konstante x des normalen Astes der Charakteristik und einer Anzahl von „Extremamplituden" I, deren Intensität durch die Stromstärke am Stabilitätspunkte der Kompensationseinstellung y_e gegeben ist und deren Zahl sich bestimmt aus der Häufigkeit des Erreichens des labilen Stromspannungspunktes mit der Spannung y_e auf dem normalen Aste der Charakteristik und der dieser Spannung zugeordneten Stromstärke.* Verändert man durch die Potentiometeranordnung die Lage des Stabilitätspunktes, so ändert man die Größe I, gleichzeitig ändert sich aber auch die Zahl der Amplituden. Da die Dauer der Extremamplituden im

allgemeinen außerordentlich klein gegen die Dauer der normalen Wechselstromamplituden ist, so wird die Periode des Wechselstromes im allgemeinen nicht beträchtlich durch die Extremamplituden verändert, wohl aber die Energie der Schwingung: Da die durch den Verstärker erreichte Lautintensität bei gegebener Tonfrequenz Funktion der Intensität der Amplituden des transformierten Wechselstromes ist, so hängt die Intensität der Verstärkung in berechenbarer Weise



$$y_e = 5{,}1 \cdot 10^{-3} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + 1 \cdot 10^{-3} + 21{,}3 \cdot 10^{-3} e^{-120{,}6\,t}$$

Fig. 5.

von der Einstellung ab, wenn man die Zahl der Extremamplituden und die der normalen Amplituden pro Sekunde und beider Intensitäten aus der vorgegebenen Charakteristik berechnen kann. Der Verlauf der Strom- und Spannungsamplitude für den Fall der Einstellung auf Ast IV bei $y_e = +\,1 \cdot 10^{-3}$ Volt ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Extremamplitude ist der Übersichtlichkeit wegen verkürzt eingezeichnet. Nach 5,8 ganzen Schwingungen erfolgt der Sprung.

Es ist gewiß nicht mit Bestimmtheit zu sagen, daß diese Extremamplituden so zackenartig die aufgedrückte Schwingung überlagern. Das einzige, was das Experiment ergibt, ist, daß sich aus Extremamplitude und Normalschwingungen eine aus arithmetischer Mittelung berechnete Amplitudenstärke

ergibt, die der beobachteten proportional ist. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß die Energie der Extremamplitude sich zum Teil auf die wenigen folgenden Normalamplituden verteilt und daß hierdurch bewirkt wird, daß die Extremamplitudenfolge nicht einen spezifischen Eigenton im Telephon ergibt.

Es wäre nun a priori durchaus denkbar, daß bei Einstellung auf negative y_e eine Zündung nach positiven Spannungen erfolgen könnte und bei positivem y_e nach negativen, hierauf wurde bereits in § 11 S. 98 hingewiesen. Die Experimente sind damit nicht im Einklang. Dies kann daran liegen, daß, wie die Fig. 3 zeigt, der normale Ast V mit positivem y_e den Stromwert 0 erreicht, bevor merkliche negative Klemmenspannungen auf ihm erreicht werden. Der Strom reißt dann vollkommen ab und sucht darauf auf den statischen Einstellungswert anzusteigen, wobei die hierdurch erzeugte Zündung so intensiv sein kann, daß die Einstellungsspannung nicht wieder erreicht wird, sondern sich eine Spannung auf der rechten Seite der Ordinate $y = 0$ einstellt. Bei der Einstellung aber auf positive y_e würde eine in negativer Richtung auftretende Zündung möglichenfalls anfänglich eine Schwingung nach negativem y hin bewirken können, aber die Rückzündung scheint ein Erreichen bedeutenderer negativer Werte y_e ebenfalls zu verhindern. — Es kann aber auch sein, daß allgemein die Potentiometereinstellung y_e eine Zündung entgegengesetzter Richtung durch die Doppelschicht verhindert, wie dies in § 11 ausgeführt wurde. Würde sie bei meinem Apparat aufgetreten sein, so würden die Maxima der Verstärkung nicht an den beobachteten Stellen sich berechnen, sondern müßten, wie aus den folgenden Ausführungen ersichtlich ist, an ganz anderen, leicht anzugebenden Stellen liegen.

Diese Wirkung der Ladungen, deren enormer Einfluß auf die Röhrenfunktion jedem, der mit diesen Röhren sich beschäftigt, sofort ins Auge fällt, ist hier quantitativ formuliert. Die Folgerungen dieser Theorie auf den Verstärkerprozeß sind, wie in folgendem gezeigt wird, in quantitativem Einklang mit der empirisch erhaltenen Abhängigkeit der Verstärkung von der vorgegebenen Einstellung der Klemmenspannung, wenn man annimmt, daß die mittlere Intensität des Wechselstromes

dem arithmetischen Mittel aus der Intensität der Extrem- und Normalamplituden proportional ist. Auch die Annahme einer Proportionalität mit dem quadratischen Mittelwert würde den Gang der Abhängigkeit der Verstärkung von der Einstellung annähernd wiedergeben.

14. Formulierung des Verhältnisses der mittleren Schwingungsamplitude mit Verstärker zu der ohne Verstärker.

Im folgenden wird die Zahl der Perioden, welche der Wechselstrom nach Übergang auf den normalen Ast ausführt, bis die Klemmenspannung auf den Punkt (y_e, i_3) auf dem normalen Aste, vom fallenden Aste IV kommend, abgeklungen ist, berechnet. Die Erreichung dieses Punktes wird bei einer Richtung der Wechselstromamplitude stattfinden, welche der Aufladung entgegengerichtet ist. Es wird demnach ν, wenn ν die Zahl der Perioden bezeichnet, nach denen $y_e = y_e$ wird, für positive Aufladung angenähert bestimmt durch die Gleichung:

$$y_e = -\frac{\delta}{\alpha\omega} + y_e + \left(\frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \bar{y}_0 - y_e\right) e^{\frac{\beta}{\alpha}\nu\tau}$$

oder

$$\nu = \frac{1}{\frac{\beta}{\alpha}\tau} \lg \frac{\frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \bar{y}_0 - y_e}{\delta/\alpha\omega} \tag{23}$$

und für den Teil der Charakteristik, welcher links von der Ordinate ist, also negative Klemmenspannung zeigt, wird

$$\nu' = \frac{1}{\frac{\beta}{\alpha}\tau} \lg \frac{-\frac{|\delta|}{\alpha\omega} - \bar{y}'_0 + y'_e}{\delta/\alpha\omega}. \tag{23'}$$

Setzt man hier:

$$\begin{cases} \frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \bar{y}_0 = b; \quad b - y_e = z; \quad \frac{1}{\frac{\beta}{\alpha}\tau} = c_1; \quad -c_1 \lg a = K; \\ \left(\frac{|\delta|}{\alpha\omega} + \bar{y}_0'\right) = b'; \quad -b' + y_e' = z'; \quad \frac{\delta}{\alpha\omega} = a; \end{cases} \tag{24}$$

so wird

$$\underline{\nu = K + c_1 \lg z; \quad \nu' = K + c_1 \lg z'.} \tag{25}$$

ν und ν' müssen $\geqq 1$ sein, um bei der Lautverstärkung eine Verstärkung zu ergeben, die wenigstens annähernd die gleiche

Frequenz wie der zu verstärkende Ton hat. Für die Größen $\bar{y}_0'$, y_e' sind bei der numerischen Berechnung die wirklichen Vorzeichen, also die negativen einzusetzen, so daß die Zahlenwerte mit umgekehrtem Vorzeichen in die Rechnung eingehen. Es seien nun:

n die Zahl der Schwingungen im Primärkreise des Mikrophons,
$\bar{n}$ die Zahl der Schwingungen des Telephons bei Vorhandensein von Extremamplituden (diese Zahl $\bar{n}$ ist von n wesentlich verschieden wenn $\nu < 1$ ist),
$\Delta i_1'$ die Stromamplitude im Telephonkreis ohne Verstärker,
Δi_2 die Normalamplitude des Wechselstromes im Primärkreis des Verstärkers,
$\Delta i_2'$ die Normalamplitude des Wechselstromes im Telephonkreis des Verstärkers,
ΔI die Extremamplitude im Primärkreis des Verstärkers,
$\Delta I'$ die Extremamplitude im Telephonkreis des Verstärkers.

Finden $\bar{n}$-Schwingungen pro Sekunde statt, so erfolgen also $\bar{n}/\nu$ Schwingungen mit der Amplitude $\Delta I'$ und $\bar{n}\left(1-\frac{1}{\nu}\right)$ Schwingungen mit der Amplitude $\Delta i_2'$ im Telephonkreis des Verstärkers. Wenn das arithmetische Mittel der maximalen Amplituden mit Verstärker zu dem ohne Verstärker den Verstärkungsgrad bestimmt, so ist der Verstärkungsgrad gegeben durch das Verhältnis der Summe der Intensitäten $\bar{n}\left(1-\frac{1}{\nu}\right)\Delta i_2' + \frac{\bar{n}}{\nu}\Delta I'$ zur Intensität der n-Schwingungen im Telephon von der Intensität $\Delta i_1'$, also zu $n\,\Delta i_1'$, die ohne Zwischenschaltung der Verstärkeranordnung sich beim Optimum der Telephonschaltung bei gegebener, in beiden Fällen gleicher Primärstromschwankung des Mikrophonkreises ergeben. Im allgemeinen wird $\bar{n} \sim n$ sein. Ist aber $\nu < 1$, so ist $\bar{n}$ größer als n, weil dann bereits nach einem Bruchteil der Zeit, die für eine Schwingung nötig ist, das Einsetzen der Amplitude I erfolgt. Dann ist $\bar{n}$ stark von a (Formel 24 u. 27), d. h. von der Primäramplitude des Mikrophons abhängig. Dieser Fall ist von Wichtigkeit, kommt aber für Anwendungen nur dann in Betracht, wenn nicht die Sprache unter Beibehaltung der Schwingungszahl der Töne wiedergegeben zu werden braucht, sondern wenn Töne zu verstärken sind, bei denen es nicht darauf ankommt, daß sich ihre Frequenz durch die Verstärkung ändert, z. B. bei Zeichenempfang bei Audionschaltung. Dem-

nach ist, wenn $\Delta i_2'$ die Stromschwankung pro Wechsel der normal verstärkten Amplituden, $\Delta I'$ die der transformierten, oben definierten Extremamplituden bezeichnet, wobei sich auch hier die gestrichenen Buchstaben auf den Telephonkreis beziehen, der Verstärkungsgrad N, gegeben durch das Verhältnis der Summe der Stromschwankungen im Telephon mit und ohne Verstärker,

$$(26)\quad \begin{cases} N = \dfrac{\bar{n}\left(1-\dfrac{1}{\nu}\right)\Delta i_2' + \dfrac{\bar{n}}{\nu}\dfrac{\Delta I}{\Delta i_2}\Delta i_2'}{n\,\Delta i_1'}, \\ \text{also für } \nu > 1 = \dfrac{\Delta i_2'}{\nu\,\Delta i_1'}\left(\nu - 1 + \dfrac{\Delta I}{\Delta i_2}\right). \end{cases}$$

Ist Δy_e die Spannungsschwankung des Wechelstromes, so ist im linearen Gebiet $\Delta i_2 = \varkappa\,\Delta y_e$.

Ist $\nu \gtrless 1$, so wird $\Delta i_2' = \Delta I'$ und

$$(27)\quad N = \frac{1}{\nu}\,\frac{\Delta I'}{\Delta i_1'}\,\frac{\bar{n}}{n}.$$

Es ist zu beachten, daß $\Delta I'/\Delta i_1'$ das Verhältnis der Extremamplitude im Telephonkreis des Verstärkers zur Amplitude im Telephonkreis ohne Verstärker darstellt, und daß in ersterem die Transformation von hoher zu niederer Spannung geht.

15. Das Optimum der Telephonschaltung ohne Verstärkeranordnung bei gegebener Mikrophonbelastung und die sich hieraus ergebende Vergleichseinheit.

Will man den Verstärkungsgrad einer Verstärkeranordnung berechnen, so ist hierfür Voraussetzung, daß der Vergleich der Lautstärke sich auf eine „ceteris paribus“ optimale Anordnung bezieht, bei welcher kein Verstärker zwischen Mikrophonkreis und Hörerkreis sich befindet, sondern lediglich der übliche Transformator eingeschaltet ist.

Das für den Vergleich fundamentale „ceteris paribus“ *muß sich hierbei auf eine Strombelastung des Mikrophons beziehen, welche im Falle der Einschaltung der Verstärkeranordnung die gleiche ist, wie bei „direkter“ Schaltung.* Unter direkter Schaltung wird dabei die Schaltung mit einem, optimale Wirkung erzielenden Mikrophontransformator verstanden.

Das „ceteris paribus“ kann sich lediglich auf gleiche Strombelastung des Mikrophonkreises beziehen. Denn bei jeder Mikrophonanordnung ist der Strombelastung des Mikrophonkreises, nicht der Spannungsschwankung die Grenze ausgezogen. Nimmt man nun als Berechnungsbasis für den Verstärkerstrom eine bestimmte Klemmenspannung an der Sekundärspule des Mikrophons aus, wie das in folgendem geschieht, so muß die für die direkte Schaltung im Telephonkreis herrschende Stromstärke mit welcher die aus dem Verstärkerkasten herausgelangende verglichen wird, für die gleiche Strombelastung des Mikrophonkreises berechnet werden.

In folgenden bezeichne:

Δi_0 die Strombelastung des Mikrophonkreises.

Für d. direkte Schaltung:
- W_1 den Widerstand der Sekundärspule.
- L_1 die Selbstinduktion der Sekundärspule.
- N_1 das Transformationsverhältnis der Mikrophontransformation.
- $L_{0,1}$ die Selbstinduktion der Primärspule.
- $\Delta i_1'$ die Stromamplitude im Telephonkreis.

Für d. Verstärkeranordnung:
- Δi_2 die Stromamplitude in der Sekundärspule.
- L_2 die Selbstinduktion der Sekundärspule.
- N_2 das Transformationsverhältnis d. Mikrophontransformation,
- $L_{0,2}$ die Selbstinduktion der Primärspule.

Ist für die Verstärkeranordnung die E.M.K. an der offenen Sekundärspule vorgegeben (wie in folgender numerischer Rechnung des Kap. 23), so ist diese Größe, die E_0 Volt betragen möge:

$$L_2 \frac{\Delta i_2}{\Delta t} = E_0 \text{ Volt.}$$

Dann ist die E.M.K. an der geschlossenen primären Mikrophonspule der Verstärkeranordnung:

$$\frac{1}{N_2} L_2 \frac{\Delta i_2}{\Delta t} = L_{0,2} \frac{\Delta i_0}{\Delta t} .$$

Bei gleicher Strombelastung des Mikrophonkreises wird dann für die direkte Schaltung

$$L_{0,1} \frac{\Delta i_0}{\Delta t} = \frac{L_{0,1} L_2}{L_{0,2} N_2} \frac{\Delta i_2}{\Delta t} = \frac{E_0 L_{0,1}}{L_{0,2} N_2} .$$

Die E.M.K. an der offenen Telephonspule bei direkter Schaltung ist dann N_1-mal so groß, und bei gleichem Wechselstromwiderstand von Sekundärspule und Telephon wird für die geschlossene Sekundärspule der direkten Schaltung die E.M.K. gleich

$$\frac{1}{2}\,\frac{L_{0,1}\,L_2}{L_{0,2}}\,\frac{N_1}{N_2}\,\frac{\Delta i_2}{\Delta t}\,.$$

Die Stromamplitude im Telephonkreis bei direkter Schaltung, welche als Vergleichseinheit für die Verstärkungsberechnung dient, ist demnach:

$$(28)\qquad \Delta i_1' \leqq \frac{L_{0,1}\,L_2}{2\,L_{0,2}}\,\frac{N_1}{N_2}\,\frac{\Delta i_2/\Delta t}{\sqrt{(L_1^2\,\omega^2 + W_1^2)}} = \frac{E_0\,\frac{L_{0,1}\,N_1}{L_{0,2}\,N_2}}{2\sqrt{L_1^2\,\omega^2 + W_1^2}}\,.$$

16. Abhängigkeit und Größe der Extremamplituden von der statischen Klemmenspannungseinstellung (y_e) in Einheiten der Charakteristik.

In der Funktion N ist nicht nur ν, d. h. der Zahl der Normalamplituden, sondern auch die Stärke der Extremamplitude ΔI Funktion von y_e. Bezeichnet man in Fig. 6 mit

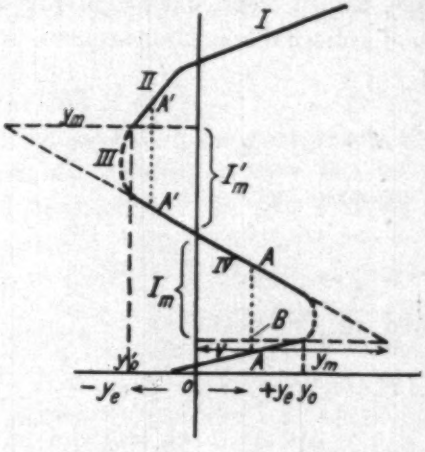


Fig. 6.

I_m', I_m die maximale Extremamplitude für den Ast bei negativer bzw. bei positiver Anfangsladung und Einstellung dicht am Kompensationsnullpunkt auf dem mittleren Aste der Charakteristik, so ergibt sich bei Änderung der Kompensationseinstellung, wenn man weiterhin statt y_e der Einfachheit halber y setzt und mit y_m die Abszisse bezeichnet, die bei linearer Extrapolation des fallenden Astes der Charakteristik zu I_m gehören würde, wie aus Fig. 6 ersichtlich, eine Beziehung zwischen I und den Konstanten der Charakteristik. Hierbei ist folgendes zu beachten:

Bei der Extremamplitude I ist der Betrag des Stromanstieges im allgemeinen verschieden von dem des Abstieges. Betrachten wir etwa auf der Seite der positiven Klemmenspannungen den unteren Punkt A der Charakteristik, so steigt der Strom bis zu dem bei gleicher Spannung darüberliegenden Stromwert A, welcher die statische Einstellung darstellt, an, fällt dann aber schnell bis zu dem Spannungswert y_0 ab, welcher auf Ast V liegt. Mit Erreichung dieses Wertes beginnt dann erst die aufgedrückte Wechselstromspannung sich in einer proportionalen Schwankung der Klemmenspannung geltend zu machen. Als Stromschwankung ΔI soll das arithmetische Mittel aus den Beträgen von Stromanstieg und -abstieg bezeichnet werden. Ist $y_e = y$ der Einstellungswert an der Stelle A, so ist AA der Stromanstiegsbetrag und AB der Betrag des Abstieges, wobei, wenn der Index von $\varkappa$ den Ast angibt für welchen die Leitfähigkeit einzusetzen ist.

$$AA = I_m - y\,\varkappa_{\mathrm{IV}} + (y_0 - y)\,\varkappa_{\mathrm{V}},$$
$$AB = (y_m - y)\,\varkappa_{\mathrm{IV}},$$

so daß auf der positven Seite

$$(29)\qquad \begin{cases} \Delta I = I_m + y_0 \dfrac{\varkappa_{\mathrm{V}}}{2} - y\left(\varkappa_{\mathrm{IV}} + \dfrac{\varkappa_{\mathrm{II}}}{2}\right) \\ \text{und auf der negativen} \\ \Delta I' = I_m' + y_0 \dfrac{\varkappa_{\mathrm{II}}}{2} - y\left(\varkappa_{\mathrm{IV}} + \dfrac{\varkappa_{\mathrm{II}}}{2}\right). \end{cases}$$

Für die Abhängigkeit der Verstärkung N von der Klemmenspannung erhält man hiernach die Beziehung

$$(30)\qquad N = \frac{\Delta i_2'}{\nu\,\Delta i_1'}\left(\nu - 1 + \frac{I_m + \dfrac{y_e \varkappa}{2} - y\left(\dfrac{I_m}{y_m} + \dfrac{\varkappa}{2}\right)}{\Delta i_2}\right).$$

Nur wenn der Betrag der Leitfähigkeit $\varkappa$ der normalen Charakteristik klein gegen den der fallenden ist, sind die Glieder mit $\varkappa$ zu vernachlässigen, anderenfalls sind sie entsprechend den Indizes der Formeln (29) einzusetzen. Die Formeln (22), (25) und (30) enthalten bei gegebener Charakteristik alle Daten, die zur Berechnung der Verstärkung erforderlich sind.

17. Allgemeine Abhängigkeit der Verstärkung N als Funktion der statischen Klemmenspannung bei vorhandener Zündung.

Um den allgemeinen Verlauf der Verstärkung N in Abhängigkeit von der Kompensationseinstellung y zu übersehen, ist es vorteilhaft, den Verlauf der Funktion $N = f(y)$ etwas allgemeiner zu betrachten. Zu diesem Zwecke sollen folgende Substitutionen eingeführt werden, die auch zur zahlenmäßigen Berechnung von N sich als zweckmäßig erweisen und bereits in (25) zum Teil eingesetzt wurden.

Es ist $\bar{y}_0 = y_0$, $y_e = y$ gesetzt.

$$(31)\quad \begin{cases} a = \dfrac{\delta}{\alpha\,\omega}\,;\ b = \dfrac{\delta}{\alpha\,\omega} + y_0;\ b' = -\left(\dfrac{\delta}{\alpha\,\omega} + y_0\right);\ c_1 = \dfrac{\beta}{\alpha\,\imath}\,; \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad c_2 = \dfrac{\Delta i_2'}{\Delta i_1'}\,;\ K = K' = c_1 \lg a; \\ c_3 = \dfrac{\Delta i_2 - I_m - y_0\,\varkappa/2}{\Delta i_2}\,;\ z = b - y\,;\ z' = y' - b'\,;\ d_1 = c_2\,c_3; \\ d_2 = \dfrac{c_2}{\Delta i_2}\left(\dfrac{I_m}{y_m} + \dfrac{\varkappa}{2}\right);\ d_3 = d_1 + d_2\,b\,;\ d_4 = d_2(1 + \lg a). \end{cases}$$

Für gestrichene und nicht gestrichene d gelten dann die gleichen Formeln. Die Form der Gleichung für die Verstärkung wird dann einfach für den unteren Teil der Charakteristik

$$(32)\qquad N = c_2 - \frac{d_1}{\nu} - \frac{d_2}{\nu}\,y$$

und für den oberen

$$(33)\qquad N' = c_2' - \frac{d_1'}{\nu'} - \frac{d_2'}{\nu'}\,y\,.$$

Bezeichnet man mit $f(z)$ die Ableitung von N nach y, so wird

$$(34)\quad \begin{cases} f(z) = \dfrac{d\,N}{d\,y} = \dfrac{c_1\,(-\,d_3 + d_4\,z - d_2\,z\lg z)}{z\,\nu^2}\,, \\ f(z') = \dfrac{d\,N'}{d\,y} = \dfrac{c_1\,(+\,d_3' + d_4'\,z - d_2'\,z\lg z')}{z'\,\nu^2} \end{cases}$$

und der Verlauf von z ist sofort angebbar. Es wird für den unteren Teil der Charakteristik der Verlauf von $f(z)$ für $z \gtrless 0$

$$(34')\quad \begin{cases} f(0) = \lim\limits_{z=0} \dfrac{c_1\,(-\,d_3)}{K^2} = (-\,d_3)(+\,\infty), \\ f(1) = \dfrac{(-\,d_3 + d_4)\,c_1}{K^2}\,, \\ f(\infty) = \lim\limits_{z=0} \dfrac{-\,d_2}{\lg z} = (-\,d_2)(+\,0), \end{cases}$$

wo das Vorzeichen des Koeffizienten vor dem Verschwinden oder Unendlichwerden bezeichnet, von welcher Richtung aus dieses erfolgt. Das Maximum der Funktion liegt an der Stelle $f(z) = 0$, die gegeben ist durch die transzendente Gleichung

$$\frac{d_3}{z} = d_4 - d_2 \lg z \quad \text{bzw.} \quad \frac{d_3'}{z} = d_2 \lg z' - d_4. \tag{35}$$

Der Verlauf der Verstärkung bei Einstellung der Kompensation auf dem fallenden Ast IV der Charakteristik in Abhängigkeit von der Kompensationseinstellung y ist hiernach bei Kenntnis der Konstanten sofort angebbar und wird vollkommen verschieden für den oberen Ast wie für den unteren. Betrachten wir zunächst die untere Charakteristik, d. h. die bei positiver Klemmenspannung, so ist dort die Konstante d_3 (vgl. S. 122) positiv, also $f(0) = -\infty f(1)$ ist stark negativ, $f(\infty)$ nähert sich von der negativen Seite der z-Achse. Der beobachtbare Bereich geht nur bis $z = 2 \cdot 10^{-3}$. Bereits $z = 1$ liegt vollkommen außerhalb. Die Bedingung für das Extremum $f(z)' = 0$ ergibt bei Einsetzung der Zahlenkonstanten von S. 122

$$\frac{20}{z} = -37{,}44 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^3 \lg z. \tag{35'}$$

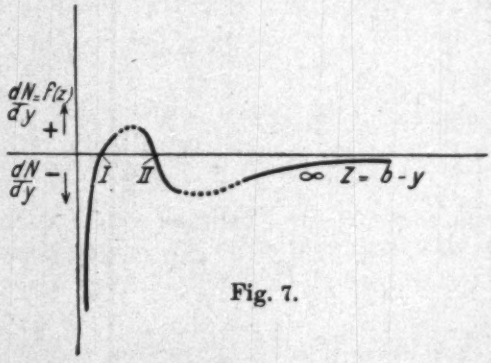


Fig. 7.

Diese Gleichung hat zwei Wurzeln

$$z = 0{,}75 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad z = 1{,}48 \cdot 10^{-2},$$

also etwa im beobachtbaren Bereich. Der Verlauf ist demnach in großen Zügen der in der Fig. 7 dargestellte, wenn man

$$f(z) = \frac{dN}{dy}$$

als Funktion von z aufträgt. Der Differentialquotient von $f(z)$ geht hier an dem ersten Schnittpunkt der $f(z)$-Kurve

mit der z-Achse von negativen in positive Werte über. Es hat demnach $f(z)$ an dieser Stelle ein Minimum und am zweiten Schnittpunkt ein Maximum. Da aber $\frac{d}{dz}\left(\frac{dN}{dy}\right) = -\frac{d^2N}{dy^2}$ ist, bleibt zwar die Lage der Extrempunkte erhalten, aber $N(y)$ hat dann für die Stelle I von $z = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$ ein Maximum und für die Stelle II von $z = 1{,}48 \cdot 10^{-2}$ ein Minimum. Das Maximum liegt hier gerade außerhalb der Beobachtung; das Minimum, welches mitten im Bereiche der Beobachtung liegt, ist gegenüber dem starken Anstieg der Verstärkung an den Grenzen des betrachteten Bereichs, kaum ins Gewicht fallend.

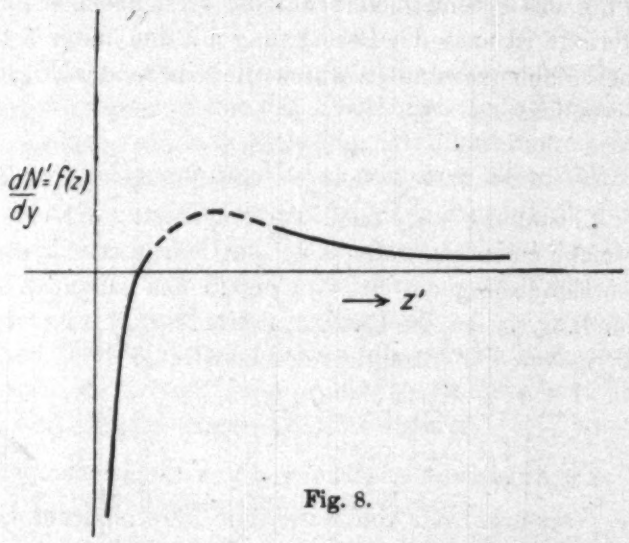


Fig. 8.

Für den oberen Teil der Charakteristik wird in Formel (33) y negativ; da d_2 auch negativ wird (vgl. S. 122), so wird $-d_2 y$ negativ, und die Verstärkung N nimmt mit zunehmendem y zunächst ab. Es wird dann

$$(34'') \qquad \begin{cases} f(0) = \lim\limits_{z'=0}\left(d_3'(+\infty)\right) = -\infty, \\ f(1) = + \\ f(\infty) = \lim\limits_{z'=\infty}\left(\frac{-d_2}{\lg z'}\right) = +0 \end{cases}$$

und für $f(z') = 0$ ergibt sich die Gleichung

$$(35'') \qquad -\frac{149{,}3}{z'} + 9{,}68 \cdot 10^4 = -1{,}37 \cdot 10^4 \lg z'.$$

Diese Gleichung hat nur eine Wurzel bei $z' = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$, wo ein Minimum liegt (Fig. 8). Es verlaufen also beide Kurven vollkommen verschieden; aber die hier innerhalb des Gebietes der fallenden Charakteristik berechneten und teilweise auch nachweisbaren Extreme sind nur klein gegenüber den enormen Anstiegen, welche benachbart zur Nullachse und an den Begrenzungen der fallenden Charakteristik auftreten und mit den Nachbarästen verbunden, Maxima anderer Größenordnung ergaben. Der Verlauf der Verstärkung in Abhängigkeit von der Einstellung des Potentiometers auf die verschiedenen Aste der Charakteristik ist nach der Berechnung mit den unter § 23 angegebenen Zahlenkonstanten durch die Kurve der Fig. 2 und Fig. 9 gegeben.

18. Verstärkung ohne Zündung.

Bei Einstellung der Potentiometerspannung auf eine Spannung, welche einem normalen Aste der Charakteristik angehört, oder bei Einführung der Schwingung in den fallenden Ast IV ohne Zündung, fallen die Extremamplituden fort. Er wird also unabhängig von der Potentiometereinstellung:

$$N = c_2 .$$

19. Äußerste Verstärkungen von Tonzeichen.

Die Verstärkungen von wesentlich verschiedener Größenordnung, welche hier beobachtet werden, erfolgen unter vollkommener Änderung der Periode des zu verstärkenden Tones und sind in ihrer Frequenz überhaupt nicht Funktion des erregenden Tones.

Diese Verstärkungen sind selbstverständlich für die Sprachverstärkung unbrauchbar, können aber für die Verstärkung von Zeichen etwa in Verbindung mit Audionschaltung, falls es nicht darauf ankommt, einen Ton bestimmter Frequenz abzuhören, ihre Anwendung finden. — Die Bedingung für das Zustandekommen dieser außerordentlichen Verstärkung ist $\nu < 1$, und Einstellung der Relaiselektrodenspannung auf die äußersten

Enden der fallenden Charakteristik. Stellt man z. B. die Relaiselektroden auf $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ Volt ein auf dem zwar statisch stabilen, für Wechselspannungen aber labilen Aste IV, so wird der Punkt $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ Volt auf dem normalen Aste V nach einem Fünftel der Periode τ erreicht. Danach erfolgt ein Zurückspringen des Stromes auf ihren stabilen Einstellungswert. Anstiegszeit und Abstieg sind von verschwindend kleiner Dauer gegen die Periode τ. Nach dem ersten Zurückfallen des Stromes, der vor Erreichung der maximalen Amplitude erfolgt, muß ein sehr häufiges Auf- und Abschwingen des Stromes stattfinden, bis der Amplitudenwert der eingeführten Schwingungen sich wieder dem Nullpunkt nähert. Der Ton ist nicht rein, sondern enthält Schwebungen.

Die hier aufgestellte Theorie wird nun im folgenden zur quantitativen Bestimmung des Spannungs- und Stromverlaufes an den Elektroden bei Einführung einer bestimmten, zu verstärkenden Schwingung und zur Berechnung ihrer Verstärkung verwendet und gestattet für eine beliebige Einstellung der Kompensationsspannung aus der Gleichstromcharakteristik der Röhre den mit und ohne Zündung verschiedenen Verstärkungsgrad des Wechselstroms voraus zu berechnen und mit den experimentell erhaltenen Werten zu vergleichen; sie gewährt außerdem Einblick in die ja an sich außerordentlich komplizierten physikalischen Verhältnisse dieser Verstärkerröhren.

20. Quantitative Diskussion.

Die im vorigen Abschnitt entwickelte Theorie der Lautverstärkungsberechnung erfordert zu ihrer Anwendung die quantitative Kenntnis des Stromspannungsverlaufs bei Einführung einer Wechselstromspannung vorgegebener Stärke in den Apparat und die Kreiskonstanten.

Die Wechselstromkonstanten des Kreises sind

$L = 245$ Henry, $C = 17{,}2 \cdot 10^{-11}$ Farad., $W = 29000$ Ohm.

Als Frequenz wird die des untersuchenden *Dolecaleck Summers* mit $n = 550$ Schwingungen angenommen. Es ist dann

$$\omega = 2\pi n = 3454.$$

Die Konstanten $\alpha = \frac{\varkappa L + WC}{LC} \sim \frac{\varkappa}{C}$; $\beta = \frac{1 + \varkappa W}{LC}$; $\delta = \frac{E_0}{LC}$; $\tau = 1{,}815 \cdot 10^{-3}$ bestimmen den Schwingungsverlauf, wenn E_0 die an der offenen Sekundärspule wirkende elektromotorische Kraft bedeutet und $\varkappa = \frac{di}{dy}$ die Leitfähigkeit im Kondensator von der Kapazität C.

Die Kompensationseinstellung erfolge zunächst auf Zweig IV im Diagramm 2 rechts von der Ordinate $y = 0$. Die *Konstanten von Zweig IV* sind:

$$\text{Zweig IV} \begin{cases} \varkappa = -3{,}57 \cdot 10^{-2}; \alpha = -2{,}07 \cdot 10^{8}; \beta = -2{,}457 \cdot 10^{10}; \\ \bar{y}_{0+} = \quad 1{,}8 \cdot 10^{-2}; y_q > 1{,}8 \cdot 10^{-2}. \end{cases}$$

Stellt man etwa auf den durch $y_e = 10^{-3}$ definierten Punkt des Astes IV ein, so wird bei vorhandener Zündung entsprechend Formel (22″) und § 11:

$$y_e = 1{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ Volt} = \bar{c}_2 e^{2{,}07 \cdot 10^8 t} \text{ Volt}.$$

Der Anstieg der Spannung kann den Wert $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Volt nicht überschreiten. Ist dieser Wert wegen der Größe des Koeffizienten $c_2 > 2\,(\bar{y}_0 - y_e)$ momentan erreicht, so springt die Klemmenspannung auf den Zweig V über. Die Zeit, die nach Einführung der elektromotorischen Kraft bis zum Anstieg der Potentialdifferenz der Elektroden auf $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Volt in Richtung des Anodengefälles verstreicht, ist nach (22‴)

$$t < 5 \cdot 10^{-8} \text{ Sek.}$$

Mit Erreichung des Punktes $y_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Volt auf dem Zweig V sind die Konstanten, welche die Klemmenspannung bestimmen, die folgenden:

$$\text{Zweig V} \begin{cases} \varkappa = 1{,}85 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha = \frac{\varkappa}{C} = 1{,}076 \cdot 10^{7}; \quad \frac{\beta}{\alpha} = 120{,}6; \\ y_e = 10^{-3}; \ \bar{y}_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-2}; \ \frac{\delta \varepsilon}{\alpha \omega} = \frac{\varepsilon E_0}{\varkappa L \omega} = \varepsilon E_0 \, 6{,}38 \cdot 10^{-4}; \\ \varepsilon = \mp 1 \text{ für } \delta = \pm; \text{ also ist bei positivem } \varkappa, \ \frac{\varepsilon E_0}{\varkappa L \omega} \\ \quad \text{stets negativ einzusetzen.} \end{cases}$$

Bei dem Zahlenwert der Größe der Amplitude E_0, welche zur Berechnung einer Verstärkung im Rohre angenommen

werden muß, ist zu beachten, daß die Windungszahl der Primärspule 160, die der Sekundärspule 70000, das Übersetzungsverhältnis also etwa 438 ist. Nimmt man 1/50 Volt Spannung an den Polen der geschlossenen Primärspule an, so würde an der offenen Sekundärspule E_0 etwa 8 Volt erzeugen. Dann ist

$$\frac{\delta}{\alpha\,\omega} = 5{,}1 \cdot 10^{-3}.$$

Es ist aber $\alpha^2 > 4\beta$, deshalb gilt Formel (22) für die durch die Schwingung verursachte elektromotorische Kraft der Elektroden. Hiernach ist die Klemmenspannung y_e an den Relaiselektroden bei Erreichung von Ast V, gleich nach Beginn der Schwingung, wenn man beachtet, daß der zweite Exponentialausdruck sehr schnell abklingt, mit hinreichender Näherung

$$(36)\quad y_e = \frac{\delta}{\alpha\,\omega}\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + y_e + \left\{\frac{|\delta|}{\alpha\,\omega} + \bar{y}_0 - y_e\right\} e^{-\frac{\beta}{\alpha}t}.$$

Hier bedeutet also $\delta/\alpha\omega$ die maximale Schwingungsamplitude der E.M.K. der verstärkten Schwingung von der Schwingungszahl $\omega = 1100\,\pi$ vor ihrer letzten Transformation im Telephontransformator,

y_e die Klemmenspannung bei Kompensationseinstellung, die sich aus der arithmetischen Summe des Anodenbatteriegefälles und der Kompensationsspannung zusammensetzt,

y_e die aus Schwingungspotential, Anodenspannung, Kompensationsspannung und Aufladung sich zusammensetzende Klemmenspannung der Relaiselektroden.

Dann wird für die Einstellung auf $y_e = 1 \cdot 10^{-3}$ Volt, also dicht am Nullpunkt der Kompensationseinstellung

$$[y_e]_V = 5{,}1 \cdot 10^{-3}\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + 10^{-3} + 22{,}08 \cdot 10^{-3}\, e^{-120{,}6\,t},$$

y_e bedeutet also die Potentialdifferenz, die nach Einsetzen der Schwingung auftritt, wenn der physikalische Zustand der Verstärkerröhre durch die Charakteristik des Zweiges V gegeben ist. Der sich hieraus berechnende zeitliche Verlauf (vgl. Fig. 5) der Klemmenspannung ist in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

$t =$	0	$\tau/4$	$\tau/2$	$\frac{3}{4}\tau$	τ	$\frac{5}{4}\tau$	$\frac{3}{4}\tau$	$\cdots 2\tau$	3τ	11τ
$22{,}08 \cdot 10^{-3} e^{-120{,}6t}$	22,08 $\cdot 10^{-3}$	20,89 $\cdot 10^{-3}$	19,85 $\cdot 10^{-3}$	18,7 $\cdot 10^{-3}$	17,7 $\cdot 10^{-3}$	16,43 $\cdot 10^{-3}$	15,42 $\cdot 10^{-3}$	13,47 $\cdot 10^{-3}$	11,2 $\cdot 10^{-3}$	3,78 $\cdot 10^{-3}$
y_{c_V} = Volt	18 $\cdot 10^{-3}$	21,89 $\cdot 10^{-3}$	25,95 $\cdot 10^{-3}$	19,7 $\cdot 10^{-3}$	18,6 $\cdot 10^{-3}$	17,43 $\cdot 10^{-3}$	21,5 $\cdot 10^{-3}$	9,37 $\cdot 10^{-3}$	7,1 $\cdot 10^{-3}$	0

Aus der berechneten Tabelle ist ersichtlich, daß die Spannung der Elektroden auf dem Ast V über den Punkt $1{,}85 \cdot 10^{-2}$ Volt, auf welchem die Spannung vom Ast IV übersprang, weiter ansteigen würde, wenn die Stromspannungscharakteristik einen solchen Anstieg nicht ausschließen würde. Sie schließt ihn aber auch nicht aus; denn, ist auch auf dem Ast V die Klemmenspannung, welche 1,85 Volt übersteigt, keine vollkommen stabile Einstellung, so ist sie doch teilweise stabil und experimentell durchaus erreichbar. Wenn man nämlich bei abnehmender Gegenspannung im Diagramm 1 die Klemmenspannung verfolgt, so erhält man Werte, die auf dem punktierten Zweige der Fig. 2 verlaufen. Die Klemmenspannung kann demnach auf dem Ast V bis zu beträchtlichen Werten ansteigen, wenn die Spannungsveränderung langsam und kontinuierlich vor sich geht. Also ist für den Ast V eine normale Charakteristik über den Punkt 1,85 Volt hinaus möglich, wenn die Klemmenspannung weitgehend kontinuierlich nicht plötzlich gesteigert wird. Es werden demnach bei Einführung der Schwingung sicherlich Werte erreicht werden können, wie sie nach der Formel (36) in der Tabelle verzeichnet sind und bei stärkeren Amplituden auch Werte, die noch beträchtlich hierüber hinausgehen.

Mit dem Verbrauch der Anfangsaufladung sinkt die Klemmenspannung dann entlang dem Ast V. Auf dem Ast IV kann die Abnahme der Ladung nicht erfolgen, weil sofort Eigenerregung als Folge der fallenden Charakteristik in Richtung wachsender Klemmenspannung, also in Richtung zum Ast V hin eintreten würde; auch hat jeder Ast, auf den sich die Potentialverteilung einmal eingestellt hat, eine gewisse Stabilität.

Die Klemmenspannung steigt also hier auf dem gewissermaßen halbstabilen Teile des Astes V der Charakteristik während der positiv gerichteten Schwingungsphase an (vgl. auch Fig. 3).

Aber während die Schwingung auf die Elektroden einwirkt, fließt die Elektrodenladung, die beim Einsetzen der Schwingung infolge der fallenden Charakteristik des Astes IV erworben wurde, durch Gasstrecke und Induktionsspule allmählich ab, so daß in späteren Perioden bei den folgenden maximalen Amplituden der Schwingung kleinere und kleinere Werte der Klemmenspannung erreicht werden. Dieser ganze Vorgang ist in der Formel (36) quantitativ wiedergegeben. In der Tabelle sind die Werte der Klemmenspannung angegeben, die nach der in Einheiten der Schwingungsperiode angegebenen Zeit erreicht würden — es kann aber, wie in § 11 u. 12 bereits ausgeführt wurde, nicht angenommen werden, daß die Spannung an den Elektroden sich wesentlich unter den Spannungswert erniedrigt, der durch die Kompensationseinstellung y_e gegeben ist. Denn unterhalb der Potentialdifferenz y_e wird die Einstellung labil, weil keine sie stabilisierende Ladung mehr existiert. Es wird deshalb kurz nach Erreichung der Klemmenspannung y_e auf dem Ast V die Spannungsverteilung im Rohr umspringen, und die Stromstärke automatisch auf den infolge der Potentiometereinstellung stabilen Einstellungspunkt (i_2, y_e) überspringen. Die Zahl der Schwingungen ν, die ablaufen bis dieser Labilitätspunkt erreicht ist, ist durch die Formel (23) gegeben. Der Strom- und Spannungsverlauf ist für die Einstellung auf $y_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ Volt in Fig. 5 wiedergegeben.

Stellt man nicht positive, sondern negative y_e ein, also etwa bei Punkt $-1 \cdot 10^{-3}$ Volt auf Ast IV, so erfolgt die Aufladung nach negativen Potentialen. (Vgl. S. 98 u. 104.)

Der Anstieg bei dieser Einstellung erfolgt anf dem Zweige IV bis etwa zum Punkte $9 \cdot 10^{-4}$ Volt und springt von da sofort auf den Punkt $9 \cdot 10^{-4}$ Volt auf Ast II über. Ist dieser Punkt erreicht, so erfolgt der Anstieg und Abstieg auf dem Ast II der Charakteristik. Die Konstanten des Zweiges sind:

$$\text{Zweig II} \begin{cases} \bar{y}_0 = -9 \cdot 10^{-3}; \quad \varkappa_{II} = 3 \cdot 10^{-2}; \quad \left[\frac{\delta}{\alpha\,\omega}\right]_{K_0=8} = 3{,}15 \cdot 10^{-4}; \\ \frac{\beta}{\alpha} = 120{,}6. \end{cases}$$

Dementsprechend ist die Gleichung für y_e

$$(37) \quad [y_e]_{II} = 3{,}15 \cdot 10^{-4} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) - 10^{-3} - 8{,}8 \cdot 10^{-3} e^{-120{,}6\,t}.$$

Die Klemmenspannung ist hier bereits nach $\frac{1}{4}\tau$ auf $-8{,}83 \cdot 10^{-3}$ Volt gesunken. Nach $\nu' = 15{,}4$ Perioden hat die Spannung den Ausgangswert auf der fallenden Charakteristik, y_e, auf dem Aste II erreicht und springt auf den Einstellungsstromwert auf den Ast IV zurück.

Die entsprechende Gleichung bei Verlauf der Schwingung auf dem Ast I der Charakteristik ist schließlich durch die Konstanten bestimmt;

$$\text{Zweig I} \begin{cases} y_0 = -10^{-2}; & \varkappa = 2{,}7 \cdot 10^{-3}; \quad \frac{\delta}{\alpha\,\omega} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}; \\ \frac{\beta}{\alpha} = 120{,}6, \end{cases}$$

so wird z. B. bei Einstellung der Kompensation auf den Punkt $y_e = 1 \cdot 10^{-3}$ des Astes I, die Gleichung für die Klemmenspannung an den Elektronen

$$(38) \quad [y_e]_1 = 3{,}5 \cdot 10^{-3} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + 10^{-3} - 5{,}5 \cdot e^{-120{,}6\,t}.$$

21. Numerische Berechnung der Verstärkung.

In der Theorie, die in Kapitel 14 bis 17 entwickelt wurde, wird für den Wirkungsgrad N die Formel erhalten:

(32) $N = c_2 - \frac{d_1}{\nu} - \frac{d_2}{\nu} y_e$ und (33) $N' = c_2' - \frac{d_1'}{\nu'} - \frac{d_2'}{\nu'} y_e$.

Bei positiver Erregung (Charakteristik rechts von der Ordinate) ist $b = \frac{\delta}{\alpha\,\omega} + \bar{y}_0$, bei negativer Erregung (links von der Ordinate) wird $b' = \frac{\delta}{\alpha\,\omega} + \bar{y}_0'$.

22. Normale Äste.

Bei Einstellung des Potentiometers auf einem normalen Ast I, II oder V fallen die Extremamplituden fort. — Es wird $N = c_2 = 2{,}58$ *unabhängig* von dem Werte von y_e. Die gleiche Verstärkung wird auch erhalten, wenn die Schwingung bei irgendeiner Einstellung des y_e auf dem Aste IV ohne Zündung einsetzt.

23. Vergleichsamplitude bei direkter Schaltung.

Bevor zur numerischen Berechnung der Lautverstärkung aus der Stromspannungscharakteristik übergegangen wird, muß noch die im Telephonkreise ohne Zwischenschaltung der Ver-

stärkeranordnung wirksame Stromstärke, welche mit der verstärkten verglichen werden soll, für den gleichen, wirksamen Mikrophonprimärstrom berechnet werden, welcher bei Einschaltung des Verstärkers herrscht.

Bei jedem Mikrophon ist die Strombelastung und damit die Stromschwankung nicht über die durch das Körnermaterial bedingte Größe zu steigern. Es ist also die Stromamplitude $\Delta i_1'$ im Telephonkreis bei direkter Schaltung nach der Formel (28) für gegebene Strombelastung Δi_0 des Mikrophonkreises zu berechnen.

Nun ist

$$\frac{L_{0,1}}{L_{0,2}} = \frac{\text{S.I. der Primärspule bei direkter Schaltung}}{\text{S.I. der Primärspule bei Verstärkerschaltung}} = \frac{1}{20},$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\text{Transform.-Verh. im Mikroph.-Transf. b. direkt. Schaltg.}}{\text{Transform.-Verh. im Mikroph.-Transf. beim Verstärker}} = \frac{1}{4{,}3},$$

$(N_1 = 100;\ N_2 = 430)$

$\Omega_T = \sqrt{L_1 \omega^2 + W_1^2}$ der scheinbare Widerstand des Telephons = 250 Ohm,

$E_0 = 8$ Volt (vgl. Kap. 20 S. 117);

dann ist die maximale Stromamplitude im Telephonkreis bei direkter Schaltung

$$\Delta i_1' \sim 2 \cdot 10^{-4}.$$

Ist Δi_2 die maximale Wechselstromamplitude im Verstärkerkreis, so ist diese unabhängig vom $\varkappa$, da $\Delta i_2 = \varkappa \Delta y_c$ wenn $\Delta y_c = \frac{\delta}{a\,\omega} = \frac{E_0}{\varkappa L \omega}$, die oben berechnete normale, maximale Spannungsamplitude ist. Die Transformation im Telephonkreis des Verstärkers erfolgt auf Strom und ist N_2. Bei gleichem Widerstand von Sekundärspule und Telephon ergibt sich als maximale (normale) Stromamplitude im Stromkreis der Verstärkeranordnung $\Delta i_2' = \frac{N_2' \Delta i_2}{2} = 55\,\Delta i_2$, da $N_2' = 110$ das Verhältnis der Windungszahlen des Ausgangstransformators ist.

24. Die numerisch beobachtete und berechnete Lautverstärkung.

Die Konstanten für die Berechnung der Verstärkung bei positiver Ladung, also für den unteren Teil der Stromspannungscharakteristik sind nunmehr folgende (vgl. 20):

Untere Charakteristik.

$\Delta i_2 = \varkappa \Delta y_c = 9{,}43 \cdot 10^{-6}$, $I_m = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$, $y_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$,

$\Delta i_2' = 5{,}16 \cdot 10^{-4}$, $y_m = 2{,}25 \cdot 10^{-2}$, $\varkappa_V = 1{,}85 \cdot 10^{-3}$,

$\Delta i_1' = 2 \cdot 10^{-4}$, $\frac{I}{y_m} = \varkappa_{IV} = 3{,}57 \cdot 10^{-2}$, $y_m = 2{,}25 \cdot 10^{-2}$,

$\bar{y}_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$, $\Delta y_c = \frac{\delta}{\alpha\,\omega} = 5{,}1 \cdot 10^{-3}$, $b = 2{,}31 \cdot 10^{-2}$,

$c_1 = 4{,}54$, $c_1 \lg = 10{,}5 \log$, $c_2 = 2{,}38$,

$c_3 = -\ 78{,}8$,

$d_1 = -\ 188$, $d_2 = 9000$, $d_3 = 20$, $K = 23{,}3$.

Man erhält demnach als Gleichung für die untere Charakteristik

$$N = 2{,}38 + \frac{188}{v} - \frac{9 \cdot 10^3}{v}\, y_e, \tag{40}$$

wo

$$v = 23{,}3 + 10{,}5 \log (2{,}31 \cdot 10^{-2} - y_e).$$

Die Konstanten für die obere Charakteristik sind:

Obere Charakteristik.

$\Delta i_2 = \varkappa \Delta y_c = 9{,}43 \cdot 10^{-6}$, $b' = \Delta y_c + y_0 = -\ 8{,}69 \cdot 10^{-3}$.

$\Delta i_2' = 5{,}16 \cdot 10^{-4}$, $y_0 = -\ 9 \cdot 10^{-3}$,

$\Delta i_1' = 2 \cdot 10^{-4}$, $I_m = 9{,}8 \cdot 10^{-4}$,

$\varkappa_{II} = -\ 3 \cdot 10^{-2}$, $y_m = -\ 2{,}8 \cdot 10^{-2}$,

$\Delta y_c = \alpha = \frac{\delta}{\alpha\,\omega} = 0{,}31 \cdot 10^{-3}$, $\varkappa_{IV} = -\ 3{,}5 \cdot 10^{-2}$,

$c_1 = 4{,}54$, $c_2 = 2{,}58$,

$c_1 \lg = 10{,}5 \log$, $c_3 = -\ 104$,

$d_1' = -\ 268{,}3$, $d_2' = -\ 1{,}37 \cdot 10^4$, $d_3' = -\ 149{,}3$, $d_4' = 9{,}68 \cdot 10^4$,

$K = 37{,}5$

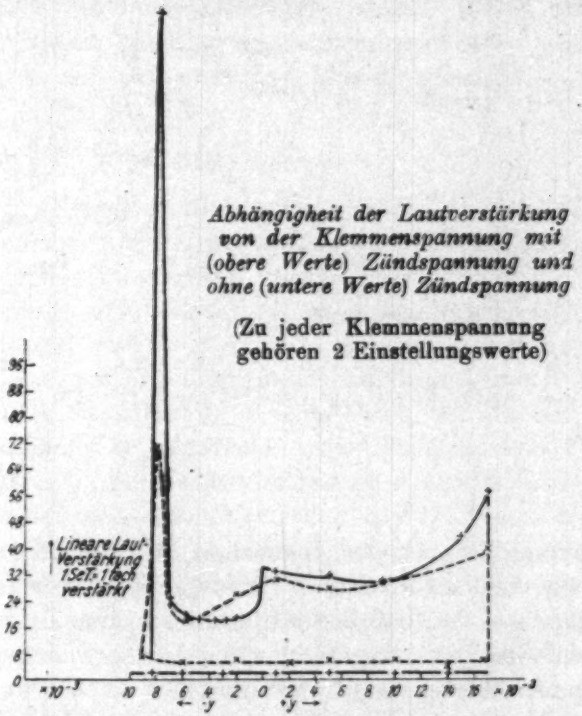
und hieraus ergibt sich für N die Gleichung

$$N' = 2{,}58 + \frac{268{,}3}{v'} - \frac{1{,}37\, y_e \cdot 10^4}{v'}, \tag{41}$$

wo

$$v' = 37{,}5 + 10{,}5 \log (y_e' + 8{,}69 \cdot 10^{-3}).$$

Die sich nach den Gleichungen (40) u. (41) sich ergebenden Zahlenwerte für die verschiedenen Einstellungen y_e sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und es sind die beob-



y Klemmenspannung der Relaiselektroden 1 ScT. = $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt
\+ Berechnete Verstärkungen ——
× Beobachtete „ - - - -

Fig. 9.

achteten Verstärkungswerte mit aufgeführt. Die Fig. 2 und Fig. 9 zeigt, daß beobachteter und berechneter Verlauf im großen und ganzen übereinstimmt und daß namentlich die starken Maxima an der Begrenzung der fallenden Charakteristik durch die Formel erhalten werden. Daß infolge der Zündung nicht die Extremamplituden voll erreicht werden, ist hier als unwesentlich fortgelassen. Eine weitgehendere Übereinstimmung zwischen Berechnung der Extrema der Verstärkung und der

Potentiometerzuschaltung	Klemmenspannung y der Steuerelektroden	ν	N beob.	N ber.	$N \cdot 1{,}8$
0 Volt	$+ 50 \cdot 10^{-3}$ Volt		4,3	2,58	4,5
0,5	+ 47 ...		4,5	2,58	4,5
0,6	− 0.37 ...		4,6	2,58	4,5
1	− 2 ...		5	2,58	4,5
1,2	− 9 ...		6,3	2,58	4,5
1,9			8		
2,4	− 13,2 meta- $-9 \cdot 10^{-3}$ stabil	0,8	8		
2,6	− 16 stabil $-8 \cdot 10^{-3}$		60, 70, 40		
2,7	− 8 ...		43, 52	194	
2,8	− 7 ...	7,1	43, 52		
2,9	− 5,8 ...	10		25	
3	− 4,7 ...		19,1	20	
	− 3,7 ...			19,3	
	− 3,2 ...	13,7		19,1	
	− 2,7 ...	14,2		Min. 18,87	
3,35	− 2 ... + 24 meta-	5,9		18,9	
3,4	+ 1 stabil + 21 stabil		26	19	
3,5	+ 5		31	32,7	
3,6	+ 9 ...	3,9	28	32	
3,7	+ 17 ...	0,8	30	30	
4,2	+ 16 ...		26, 40, 15	57	
4,5	+ 14 ...		5	2,58	4,5
5	+ 11,5 ..		1	2,58	...

Beobachtung ist bei der Inkonstanz des Verstärkungsgrades sicherlich nicht zu erwarten. Was gezeigt werden sollte und erreicht wurde, ist, daß das Wesen dieser komplizierten Schaltung und der Verstärkerfunktion dieser Röhre sich theoretisch vollkommen übersehen und verfolgen läßt. — Die unter Heranziehung des theoretischen Transformationsverhältnisses berechnete Normalverstärkung kann natürlich nicht ohne Korrektionsfaktor mit der beobachteten übereinstimmen. Der Korrektionsfaktor ist 1,8. — Bei den Extremamplituden wird die beim Stromwechsel auftretende Überspannung selbst einen Anstieg der Klemmenspannung bis zum theoretischen Werte der Extremamplitude verhindern. Es muß deshalb erwartet werden, daß die theoretischen Extremwerte die experimentell erreichbaren übersteigen. — Es ergibt sich aber das interessante und lange unerklärliche Resullat: Bei vollkommen gleicher Schaltung zeigt ein und dieselbe Röhre eine ganz verschiedene Funktion je nachdem die Einschaltung mit gewöhnlichem Hebelschalter zündend, d. h. eine momentane Überspannung erzeugend er-

folgt, oder weniger jäh. Ist aber zündend eingeschaltet, so bleibt die hierdurch bewirkte Einstellung durch den nun erfolgenden automatischen Neuzündungsprozeß erhalten. — Der zwar jedem Physiker, der mit Gasentladungserscheinungen arbeitet, bekannte, aber schwer exakt zu fassende Einfluß momentan auftretender Ladungen ist hier streng formuliert, und die scheinbar „zufällig" erscheinenden Effekte werden quantitativ durch die mathematische Theorie erfaßt.

Zusammenfassung.

Es wird experimentell gezeigt, daß bei Lautverstärkerröhren mit höherem Gasdruck sich durch Potentiometerschaltung die Potentialverteilung stets so einschalten läßt, daß die Charakteristik zwischen zwei kondensatorartig angebrachten Netzelektroden „fallend" wird, d. h. $di/dy = \varkappa$, negative Werte annimmt. Wird bei dieser Einstellung, unter Einführung einer Überspannung, der zu verstärkende Wechselstrom den Elektroden zugeführt, so findet Selbstaufladung der Elektroden statt. Diese erzeugt eine neue Potentialverteilung im Entladungsrohr, durch die $\varkappa$ zwischen den Steuerelektroden positive Werte annimmt; ist dies eingetreten, so hört die Selbstaufladung auf, und die eingangs erworbene Elektrodenladung verringert sich durch Eingehen in den bei positivem $\varkappa$ fließenden Strom. Ist hierdurch die Überspannung bis zur Einstellungsspannung, jedoch bei positivem $\varkappa$, gesunken, so stellt sich die ursprüngliche, fallende Charakteristik im Rohre, als die einzige stabile Einstellung, automatisch wieder her. Hierbei erfolgt von neuem Zündung, so daß der Einleitungsvorgang stationär wird. — Der eingeführte Wechselstrom verläuft danach im wesentlichen im Gase, das durch die zeitweilig vorhandene Überspannung der Elektroden normale Charakteristik zeigt. Aber die beim Übergang von fallender zu steigender Charakteristik auftretenden starken Stromschwankungen, addieren sich, wie der Vergleich der Beobachtung mit der Rechnung zeigt, zu denjenigen durch die normalen Wechselstromspannungen verursachten, ohne dadurch die Sprachlaute, außer bei extremster Verstärkung unkenntlich zu machen. In letzterem Falle findet Transformation der Frequenz des Tones statt; der Ton selbst wird nicht mehr ver-

stärkt, sondern lediglich seine Existenz durch einen anderen, viel lauteren Ton angezeigt.

Die auf Grund dieser Theorie sich ergebenden Formeln für die Lautverstärkung in Abhängigkeit von der Potentiometereinstellung stimmen innerhalb der Versuchsfehler quantitativ mit der Beobachtung überein, und ergeben insbesondere die in Fig. 9 wiedergegebene, in sich geschlossene, mit mehreren Maximis und Minimis beobachtete Kurvenform.

Leipzig, Abteilung für Radiophysik d. Physik. Instituts,
Januar 1922.

(Eingegangen 7. Februar 1922.)

2. *Die Gesetzmäßigkeiten der Bandensysteme;* *von A. Kratzer.*

(Erster Teil der Münchener Habilitationsschrift.)

Einleitung. Nach der Auffassung von Th. Heurlinger[1]) und W. Lenz[2]) werden die Bandenspektren auf die Überlagerung eines Elektronenvorganges über die Rotationen und Kernschwingungen einer Molekel zurückgeführt. Um zu einer theoretischen Darstellung der Banden zu kommen, geht Lenz von einem weitgehend idealisierten Molekülmodell aus. Er betrachtet eine rotierende Hantel vom Trägheitsmoment J, deren Energie sich in bekannter Weise als

$$W_r = \frac{p_\varphi^2}{2J} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} \tag{1}$$

darstellt, unter m die Rotationsquantenzahl verstanden. Ihre Änderungen sind nach dem Auswahlprinzip auf die Übergänge $m \to m \pm 1$ beschränkt. Eine sichtbare Bandenserie kommt dadurch zustande, daß gleichzeitig mit einem Sprunge in der Rotationsquantenzahl eine Änderung der Elektronenkonfiguration eintritt. Zu der Änderung ΔW_r der Rotationsenergie kommt also noch diejenige der Elektronenenergie ΔW_e hinzu. Es ergibt sich dann nach der Bohrschen Frequenzbedingung als ausgestrahlte Frequenz

$$\nu = \frac{\Delta W_e}{h} + \frac{(m \pm 1)^2 h}{8\pi^2 J_1} - \frac{m^2 h}{8\pi^2 J_2} \,. \tag{2}$$

Im Falle der ultraroten Banden ist $\Delta W_e = 0$ anzusetzen und $J_1 = J_2$. Hier dagegen ist wesentlich, daß wir es infolge des Elektronensprunges im Anfangs- und Endzustande gleichsam mit verschiedenen Molekülen zu tun haben und daß deshalb das Trägheitsmoment verschiedene Werte J_1 und J_2 hat. Die Formel (2) läßt sich noch etwas umschreiben zu

1) Th. Heurlinger, Diss. Lund 1918.
2) W. Lenz, Verh. d. D. Physikal. Gesellsch. 21. S. 632. 1919.

$$(3)\quad \begin{cases} \nu = \nu_e + \frac{h}{8\pi^2 J} \pm m\,\frac{h}{4\pi^2 J_1} + \frac{m^2}{2}\left(\frac{h}{4\pi^2 J_1} - \frac{h}{4\pi^2 J_2}\right) \\ \quad = A \pm 2m\,B_1 + m^2 C. \end{cases}$$

Wir werden im folgenden ein durch (3) darstellbares Liniensystem *Teilbande* oder auch kurz Bande nennen und dabei je nach dem Vorzeichen einen *positiven* oder *negativen Zweig* unterscheiden. Wo zu einem Werte von A mehrere Teilbanden gehören, die sich etwa durch verschiedene Werte von B unterscheiden (z. B. Dubletts), nennen wir diese zusammengehörigen Teilbanden dem üblichen Sprachgebrauche folgend Bande. In diesem Falle müssen wir konsequent zwischen der Bande und ihren Teilbanden unterscheiden. Bleibt beim Elektronensprung m ungeändert ($m \to m$), so kommt an Stelle von Gleichung (3)

$$(3\,a)\qquad \nu = \nu_e + m^2 C$$

und wir sprechen dann von einem *Nullzweig*.

Während der Wert und die Bedeutung von C von der Numerierung unabhängig ist, kommt den Koeffizienten A und B, in dieser und nur in dieser Darstellung ein ganz bestimmter physikalischer Sinn zu. Sie stehen in einfacher Beziehung zum Elektronenvorgang bzw. zum Trägheitsmoment des Moleküls. Die Deutung der Koeffizienten einer Deslandresschen Formel (3) hat also zur Voraussetzung, daß die Laufzahl, die ja nur bis auf eine additive Konstante aus den Frequenzen bestimmt ist, richtig, nämlich so gewählt ist, daß die „Nullinie" $\nu = A$, die wir für $m = 0$ erhalten, tatsächlich dem Rotationsquantenzustand $m = 0$ der Endbahn entspricht. Heurlinger konnte zeigen, daß man aus der Intensitätsverteilung und anderen Eigenschaften, z. B. den Störungen in einer Serie mit ziemlicher Sicherheit bei manchen Banden diese Wahl treffen kann.

Als wichtigstes Ergebnis, das sich aus Gleichung (3) ablesen läßt, möge hier nur angeführt werden, daß die Bandenkante, die man bisher als Ausgangspunkt und Grundfrequenz der Bandenserien ansah, ihrer Bedeutung vollkommen entkleidet ist. Sie kommt gewissermaßen als eine Zufälligkeit herein. Aus Gleichung (3) ist ohne weiteres zu entnehmen, daß es bei jedem Vorzeichen von C immer einen Wert von

$m = -\frac{B_1}{C}$ gibt, für den ν einen Extremalwert hat, wo die Serie umkehrt. Ob eine solche Kante auftritt oder nicht, hängt also in der Hauptsache, wenigstens bei diesem Typus von Banden, nur davon ab, ob die Wärmerotationsquantenzahl m den verlangten Grenzwert erreicht oder nicht. Je nachdem C positiv oder negativ ist, liegt dann die ganze Bande von der Kante aus auf der kurzwelligen oder langwelligen Seite, sie ist nach Violett oder Rot „abschattiert".

Indem nun Heurlinger in analoger Weise, wie es Bjerrum bei den ultraroten Rotationsschwingungsbanden tat, gleichzeitig mit der Rotation eine Schwingung der Kerne gegeneinander betrachtete[1]), konnte er auch eine theoretische Deutung des Deslandresschen Kantengesetzes geben. Dabei war wesentlich, daß er die Schwingung als eine anharmonische annahm. Daß man notwendigerweise vom harmonischen Oszillator zum anharmonischen übergehen muß, hat auch der Verfasser[2]) bei den ultraroten Rotationsschwingungsbanden, wo diese Verallgemeinerung von ausschlaggebender Bedeutung war, gezeigt. Da nach unserer Auffassung die optischen Banden sich als Überlagerung der Elektronenfrequenz und der Rotationschwingungsfrequenz darstellen, müssen sich die Ergebnisse von dort ohne weiteres auf die optischen Banden übertragen lassen. Unsere Aufgabe soll nun sein, alle Folgerungen aus der Annahme, daß die Kerne anharmonische Schwingungen gegeneinander ausführen, von den Rotationsbanden auf die optischen Banden zu erweitern. Wir wollen also hier alle diejenigen Fragen, die sich mit unserem idealisierten Molekülmodell behandeln lassen, untersuchen. Wie weit sich ein störender Einfluß der Elektronenbewegung auf die Energie der rotierenden Molekel geltend macht, möge einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

§ 1. Das Molekül als anharmonischer Oszillator. Folgerungen für die Kernschwingungsfrequenz.

A. *Allgemeines.* In einer früheren Arbeit wurde vom Verfasser die Energie eines rotierenden Oszillators abgeleitet, in-

1) Th. Heurlinger, Zeitschr. f. Phys. **1**. S. 82. 1920.
2) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**. S. 289. 1920.

dem sich die schwingenden Kerne nach dem ganz allgemeinen Kraftgesetz

$$\Re = -\frac{U_0}{r_0}\left(\frac{1}{\varrho^2} + \frac{\beta}{\varrho^3} + \frac{\gamma}{\varrho^4} + \ldots\right) \tag{4}$$

anziehen. Hier bedeutet $\varrho = \frac{r}{r_0}$ das Verhältnis des veränderlichen Kernabstandes r zum Kernabstande r_0 in der Gleichgewichtslage des ruhenden Moleküls; U_0, α, β, γ, ... sind Konstante. Durch eine geeignete Umrechnung wurde das zugehörige Potential Φ in der Form dargestellt

$$\Phi = U_0 \varkappa\left(\alpha + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + c_3(\varrho-1)^3 + c_4(\varrho-1)^4 + \ldots\right. \tag{5}$$

Die Quantenbedingungen lieferten durch Integration der Phasenintegrale und Auflösung nach der Energie W für diese den Ausdruck (n = Oszillations-, m = Rotationsquantenzahl).

$$W_m^n = W_0^n + \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J}(1 - m^2 u^2) - m^2 a_n h + \ldots \tag{6}$$

Dabei war:

$$\left\{\begin{aligned} W_0^n &= n h \nu^0 [1 - (\tfrac{3}{2} + K) n u + L n^2 u^2 + \ldots], \\ a_n &= 3 n u \frac{h}{8\pi^2 J}(1 + 2c_3 + M n u + \ldots), \\ 2\pi\nu^0 &= \sqrt{\frac{U_0 \varkappa}{J}}, \\ u &= \frac{h}{4\pi^2 J \nu^0} \end{aligned}\right. \tag{7}$$

und es bedeutete J das Trägheitsmoment des Moleküls in der Ruhelage. Die Größen K, L, M sind Konstanten, die sich aus den Entwicklungskoeffizienten c_3, c_4, c_5 des Potentials darstellen. ν^0 war die Kernschwingungsfrequenz im Grenzfalle unendlich kleiner Amplitude.

Von dem Energieausdruck (6) interessiert uns zunächst nur der erste Term W_0^n, den wir, da er von der Oszillationsquantenzahl n allein abhängig ist, als Schwingungsterm bezeichnen wollen. Das zweite Glied von (6) bezeichnen wir als Rotationsterm und fassen es mit dem Ausdruck $-m^2 a_n h$, der als Wechselwirkungsglied aufgefaßt werden muß, im folgenden zusammen. Wir nehmen noch die Elektronenenergie und damit einen Elektronenterm hinzu und zerlegen dann entsprechend

die in einer Bandenlinie ausgestrahlte Frequenz ν in die drei von den Elektronen, den Kernschwingungen und den Rotationen herrührendem Anteile ν_e, ν_k und $\nu_{\text{rot.}}$

$$\nu = \nu_e + \nu_k + \nu_{\text{rot.}} \tag{8}$$

Für ν_k ergibt sich, wenn wir mit n_1 die Anfangsquantenzahl, mit n_2 die Endquantenzahl der Oszillation bezeichnen, aus (7):

$$\nu_k = \frac{W_0^{n_1} - W_0^{n_2}}{h} = n_1 \nu_1^0 (1 - n_1 x_1) - n_2 \nu_2^0 (1 - n_2 x_2). \tag{9}$$

Hierbei haben wir das in der kleinen Größe u quadratische Glied vernachlässigt und zur Abkürzung

$$(\tfrac{3}{2} + K) u = x \tag{9a}$$

gesetzt. Zum Unterschied gegenüber den ultraroten Banden ist hier zu beachten, daß die Kernschwingungsfrequenz ν^0 wegen der Konfigurationsänderung der Molekel beim Elektronensprung im Anfangs- und Endzustand verschieden ist. Immerhin sind die Anfangs- und Endwerte von gleicher Größenordnung, so daß es sich für manche Zwecke empfiehlt Gleichung (9) in der Anordnung zu schreiben:

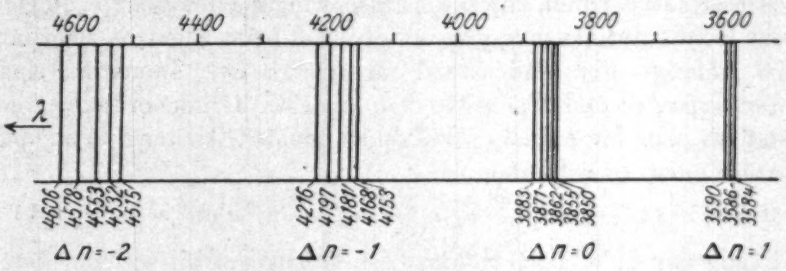
$$\nu_k = (n_1 - n_2) \nu_1^0 + n_2 (\nu_1^0 - \nu_2^0) - (n_1^2 x_1 \nu_1^0 - n_2^2 x_2 \nu_2^0). \tag{9b}$$

Fügen wir zu ν_k noch ν_e hinzu, so haben wir bis auf die hiergegen kleine Größe B_1 die Nullinie A von (3).

Aus Gleichung (9) lesen wir somit zunächst ab: *Zu einem Elektronensprung* (festes ν_e, $x_1 x_2$, $\nu_1^0 \nu_2^0$) *gehört ein nach zwei Parametern geordnetes System* von Nullinien und damit auch *von Teilbanden* (z. B. das System der violetten Cyanbanden oder die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden usw.). Im einzelnen können wir (9b) folgendermaßen deuten: Da ν_1^0 und ν_2^0 gewöhnlich nur wenig voneinander verschieden sind, ist ihre Differenz klein gegen die Werte selbst. Infolgedessen ist der erste Term für die Lage der Bande ausschlaggebend. Er definiert die *Gruppe*[1]) innerhalb des Systems (vgl. Fig. 1). Dieser Term hängt nur vom *Sprung* der Schwingungsquantenzahl ab. Dazu kommt ein zweites kleines Glied, das den absoluten Wert

1) Die hier eingeführte Bezeichnung „Gruppe" fällt nicht mit der Anwendung des Wortes bei Deslandres usw. in der Einteilung der Stickstoffbanden zusammen. Was dort als Gruppe bezeichnet wird, nennen wir System.

der Quantenzahl enthält: die zum gleichen Quantensprung, aber verschiedenem *Absolutwert* der Schwingungsquantenzahl gehörenden Banden werden hierdurch nebeneinander gelegt. Es werden dadurch die *einzelnen Banden* innerhalb der Gruppe festgelegt. Das letzte Glied endlich bedeutet die aus der anharmonischen Bindung sich ergebende Abweichung vom linearen Gang. Am Beispiel der violetten Cyanbanden heißt dies zunächst qualitativ gedeutet: Die Bandengruppen $\lambda = 4606$, 4216, 3883 und 3590 gehören der Reihe nach zu den Quantensprüngen $\Delta n = -2, -1, 0, 1$. Alle Teilbanden einer solchen Gruppe, z. B. 3883, gehören zum gleichen Quantensprung (hier speziell Null), je nachdem aber der Endzustand der Oszillation 0, 1, 2, 3, 4 ist, erhalten wir die Banden 3883, 3871, 3862, 3855, 3850.



„System" der violetten Cyanbanden. „Gruppen" 4606, 4216, 3883, 3590.

Fig. 1.

Die Gleichung (9) muß alles enthalten, was sich über die Anordnung der Bandenserien in einem Bandensystem aussagen läßt. In der Tat hat Deslandres[1]) seine empirischen Kantengesetze in eine Formel gebracht, die mit unserer Gleichung (9) genau übereinstimmt. Zur Rolle, die gerade die Bandkanten in diesen Formeln von Deslandres spielen, ist folgendes zu bemerken. Wie wir im vorausgehenden kurz darlegten, stehen die Kanten zur Nullinie in einer einfachen Beziehung. Sie sind gegen diese um einen zwar der Größe nach veränderlichen Betrag verschoben, wobei aber wenigstens die Richtung der Verschiebung innerhalb der Bandengruppe im allgemeinen die gleiche bleibt (gleiches Vorzeichen von C). Mit einer Änderung des Sinnes der Verrückung müßte sich

1) H. Deslandres, Compt. rend. **169**. S. 1365. 1919.

nach dem dort Gesagten eine nach Violett abschattierte Bande in eine nach Rot abschattierte verändern und umgekehrt. Da man von vornherein nur gleichartige Banden zusammenfaßte, so ist dieser Fall für die Kantengesetze, nicht aber für die Nullinien auszuschließen und wir können verstehen, daß die eigentlich für das System der Nullinien geltenden Gesetze mit mehr oder minder guter Übereinstimmung als „Kantengesetze" gefunden wurden.

Wie wir schon bemerkten, geht der Gedanke, diese Gesetzmäßigkeiten auf dem hier angegebenen Wege zu deuten, auf Heurlinger zurück. Unsere Darstellung unterscheidet sich von der seinen aber dadurch, daß Heurlinger formal annahm, daß die Oszillationsenergie sich nach steigenden Potenzen der Quantenzahlen entwickeln läßt, während wir unsere Koeffizienten aus dem Kraftansatz gewonnen haben. Wir werden später die Möglichkeit haben, über Heurlinger hinausgehend, aus dem gleichen Ansatz auch den Einfluß der Schwingung auf die Rotationsterme zu finden und eine zahlenmäßige Verknüpfung zwischen den Koeffizienten herzustellen.

B. *Nullinien der Sauerstoffbanden.* Eine Nachprüfung unserer Formel im einzelnen erübrigt sich durch die obige Bemerkung, daß Deslandres die gleiche Formel empirisch abgeleitet hat. Wir können jedoch nun, nachdem die Deslandressche Formel theoretisch gedeutet ist, umgekehrt aus den empirischen Ergebnissen auf die Vorgänge im Molekül Schlüsse ziehen. Bei einer Anzahl von Bandenspektren lassen sich die Kanten (Nullinien) empirisch durch eine Formel darstellen:

$$\nu_{\text{Kante}} = \text{const.} + \nu_k = \text{const.} + n\,\nu^0 - n^2\,x\,\nu^0. \tag{9c}$$

Vergleichen wir diese mit Gleichung (9b), so sehen wir, daß eine solche Darstellung aus (9b) nur dann resultiert, wenn n_2 (bzw. n_1) verschwindet oder konstant ist. Wir müssen in diesem Falle schließen, daß hier sämtliche Kanten (Nullinien, Teilbanden) zum gleichen Endzustand (Anfangszustand) der Schwingung gehören.

Ob wir es mit gleichem Endzustand oder gleichem Anfangszustand zu tun haben, hängt von den Vorzeichen in (9c) ab. Wie wir später noch ausführlicher besprechen werden,

dürfen wir erwarten, daß im allgemeinen in einem Molekül die Frequenz der anharmonischen Kernschwingung mit der Amplitude abnimmt. In unserer Formel heißt dies, daß $x\nu^0$ immer positiv ist (vgl. Gleichung (7)). Wir können also aus (9b) schließen, daß ein negatives, in n quadratisches Glied in (9c) sich notwendig auf den Anfangszustand ($n = n_1$), ein positives quadratisches Glied sich immer auf den Endzustand bezieht ($n = n_2$). Das Vorzeichen vom linearen Glied in (9c) kann natürlich deswegen nichts aussagen, weil dieses wesentlich von der Numerierung abhängt, je nachdem, ob wir die Zählung bei der Nullinie mit der kleinsten oder größten Frequenz beginnen. In jedem einzelnen Falle läßt sich übrigens die Richtigkeit der nach dem dargelegten Gesichtspunkt, daß $x\nu^0$ positiv werden soll, gewählten Numerierung dadurch nachprüfen, daß die intensiveren Banden zu den bei der in Frage kommenden Temperatur häufigeren, im allgemeinen also zu den kleineren Quantenzahlen gehören müssen.

Als Beispiel führen wir die atmosphärischen Sauerstoffbanden an. Nach Heurlinger[1]) sind die Nullinien entsprechender Teilbanden (jede Bande besteht aus zwei Dublettzweigen):

$$A = 13117{,}57;\ 14522{,}37;\ 15899{,}12;\ 17247{,}70\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Wie man sich leicht überzeugt, lassen sich diese Frequenzen mit großer Genauigkeit darstellen durch

$$A^{n_1} = 13117{,}57 + n_1\,1418{,}86 - n_1^2\,14{,}05. \tag{9d}$$

Die hieraus berechneten Werte sind: 13117,57; 14522,38; 15899,09; 17247,70. Wir können aus (9d) ablesen, daß bei einer Emission dieser Banden das Molekül jedesmal zum *gleichen Endschwingungszustand* übergeht, was wir schon dadurch zum Ausdruck brachten, daß wir die variable Quantenzahl n_1 nannten. Im vorliegenden Falle ist der Grund hierfür auch ohne weiteres klar. Die in Frage kommenden Banden sind in Absorption gemessen und der Anfangszustand des Absorptionsvorganges n_2 (gleich dem Endzustand des Emissionsvorganges, für den wir unsere Formel schreiben) ist immer derselbe. Man kann aus der spezifischen Wärme des Sauerstoffs schließen, daß schon

1) Th. Heurlinger, Diss. Lund 1918. S. 42.

bei gewöhnlicher Temperatur (und um so mehr bei den in den oberen Atmosphärenschichten herrschenden Temperaturen) nahezu sämtliche Moleküle ihren Schwingungsfreiheitsgrad noch nicht betätigen können, so daß notwendigerweise alle Absorptionsbandenlinien den gleichen schwingungslosen Zustand ($n_2 = 0$) als Ausgangsenergieniveau haben. Wir dürfen diese Tatsache, die sich mühelos aus unserer Formel (9b) ergibt, als eine Bestätigung der Heurlingerschen Theorie auffassen. Auch für den Fall, daß der Anfangszustand der Emission in allen Banden derselbe ist, bietet uns der Sauerstoff ein Beispiel.

Runge und Grotrian[1]) haben Sauerstoffbanden in Emission beobachtet, deren Nullinien Runge durch die Formel darstellt:

$$A = 29672{,}90 - 1247{,}368\,n + 11{,}49\,n^2$$
$$(n = -3, -2, -1, 0, +1, 2, 3);$$

da wir negative Quantenzahlen ausschließen müssen, schreiben wir hierfür:

$$(9e) \qquad \begin{cases} A^{n_2} = 33518{,}42 - n_2\,(1316{,}31 - n_2 \cdot 11{,}49) \\ (n_2 = 0, 1, \ldots 6). \end{cases}$$

Wir müssen hier aus dem positiven Vorzeichen des in n quadratischen Gliedes schließen, daß es zum Endzustand zu rechnen ist, daß also der Anfangszustand bei allen Teilbanden der gleiche ist. Durch die Anregung wird also allen an der Emission der Bande beteiligten Molekülen nicht bloß die gleiche Elektronenkonfiguration, sondern auch der gleiche interatomare Schwingungszustand aufgeprägt, von dem aus sie nun unter Emission der Bande zu verschiedenen Endzuständen übergehen.

Auch die Größenordnung der Schwingungsfrequenzen $\nu_1{}^0$ ($1419\,\mathrm{cm}^{-1}$) und $\nu_2{}^0$ ($1316\,\mathrm{cm}^{-1}$) ist mit der Heurlingerschen Auffassung in Übereinstimmung. Allerdings ist nicht zu erwarten, daß die Wellenzahl $\nu_1{}^0$ im Falle der zuerst betrachteten Absorptionsbanden mit der aus der spezifischen Wärme bestimmten zusammenfällt, da sie sich ja auf den angeregten Zustand bezieht. Die Schwingungsfrequenz des nicht angeregten Sauerstoffs ist wegen $n_2 = 0$ aus den atmosphärischen

1) C. Runge, Über ein neues Bandenspektrum des Sauerstoffs. Physica, 1. S. 254. 1921.

Absorptionsbanden nicht abzulesen. Daraus, daß die von Runge und Grotrian beobachtete Emissionsbande in Absorption nicht vorkommt, müssen wir ferner schließen, daß hier der Endzustand nicht der unangeregte Zustand des Moleküls ist, so daß auch ν_2^0 nicht die für die spezifische Wärme in Frage kommende Kernschwingungsfrequenz ist. Aus den Überlegungen von Bjerrum [1]) über die spezifische Wärme folgt, daß im nicht angeregten Molekül die Frequenz wesentlich größer ($\sim 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$), im angeregten also die Bindung der Kerne aneinander wesentlich lockerer ist.

C. *Kernschwingungen der Cyanbanden, Lage der Nullinien.* Von besonderem Interesse für uns sind die violetten Cyanbanden, einerseits weil ihre Serien besonders einfach sind und am ehesten eine vollständige Aufklärung erwarten lassen, andererseits, weil gerade sie ein typisches Kantenspektrum bilden. Heurlinger hat in seiner Dissertation, soweit es ihm das vorliegende Beobachtungsmaterial gestattete, die Nullinien mit großer Genauigkeit bestimmt und bereits nach konstanten ersten und zweiten Differenzen, wie es Gl. (9) verlangt, untersucht. Er gibt [2]) hierfür die formelmäßige Darstellung:

$$\nu = 25799{,}75 + f_1(n_1) - (2055{,}64\, n_2 - 13{,}25\, n^2).$$

Da wir für spätere Überlegungen den Wert von $f_1(n_1)$ benötigen, wollen wir ihn hier aus den beobachteten Frequenzen ableiten. Wir gehen zunächst im Anschluß an Heurlinger davon aus, daß die intensivste Bande $\lambda = 3883$ Å.-E. zur häufigsten Oszillationsquantenzahl und zum häufigsten Quantensprunge gehört. Wir dürfen annehmen, daß diese Werte Null sind. Die Richtigkeit dieser Vermutung wird nachträglich sich dadurch erweisen, daß wir erstens sämtlichen Nullinien positive Quantenzahlen zuweisen können und daß zweitens zu sämtlichen wahrscheinlichen, d. h. nicht zu großen Quantensprüngen, auch tatsächlich Bandenserien beobachtet sind. Bei dieser Zuordnung ergibt sich als Formel für die Nullinien der *violetten* Cyanbanden.[3])

1) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. S. 731. 1911.

2) Th. Heurlinger, Zeitschr. f. Phys. 1, S. 89. 1920.

3) Der Zahlenwert des konstanten Gliedes unterscheidet sich dadurch von dem Heurlingerschen Wert, daß wir das in Gleichung (3) auftretende konstante Glied $h/8\pi^2 J$ in A mit hereingenommen haben.

$$(10)\quad \begin{cases} \nu_{\text{Nullinie}} = 25797{,}83 + n_1(2143{,}88 - n_1\,20{,}25) \\ \qquad\qquad\qquad\quad - n_2(2055{,}64 - n_2\,13{,}25). \end{cases}$$

Wir stellen die beobachteten Wellenzahlen mit den aus dieser Formel berechneten in der folgenden Tabelle zusammen und geben dabei gleichzeitig an, wie jede Nullinie den Quantenzahlen n_1 und n_2 zugeordnet ist. In Tabelle 1 bedeuten die eingeklammerten Zahlen die Wellenlängen der Bandkanten in Å.-E., die darunter stehenden die von Heurlinger aus den Beobachtungen abgeleiteten Nullinien in cm^{-1}; die letzte Zeile jeweils gibt die nach Gleichung (10) berechneten Wellenzahlen.

Tabelle 1.

n_1	$n_2 = 0$	1	2	3	4	5	6
	(3883)	(4216)	(4606)				
0	25797,83	23755,44	21739,54	—	—	—	—
	25797,83	23755,44	21739,55				
	(3590)	(3871)	(4197)	(4578)			
1	27921,3	25879,0	23863,0	21873,4	—	—	—
	27921,38	25878,99	23863,10	21873,71			
	(3361?)	(3586)	(3862)	(4181)	(4553)		
2	—	27962,7	25945,5	23956,5	—	—	—
	30004,43	27962,04	25946,15	23956,76	21993,87		
			(3584)	(3855)	(4168)	(4532)	
3	—	—	—	—	—	—	—
			27989,70	26000,31	24037,42	22101,03	
					(3850)	(4153)	(4515)
4	—	—	—	—	—	—	—
					26040,47	24104,08	22194,19

Die Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Diese ist zweifellos besser als wie sie nach Deslandres für die Kanten galt.[1]) An denjenigen Stellen, wo wir wegen des Mangels an empirischem Material die Nachprüfung nicht durchführen konnten, werden wir diese später nachholen und auch dort zu einer befriedigenden Übereinstimmung gelangen.

Die *roten* Cyanbanden andererseits sind schon von Heurlinger in eine Formel gebracht. Er findet

$$(11)\quad A = 14430 + 1728{,}5\,n_1 - 13{,}5\,n_1^2 - (2056{,}0\,n_2 - 13{,}25\,n_2^2).$$

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. S. 481.

Wie ebenfalls Heurlinger schon hervorgehoben hat, ist bei den beiden Formeln für die roten und violetten Cyanbanden (10) und (11) der Endtermin identisch. In diesem Zusammenhang wollen wir auch erwähnen, daß nach der Formel, die Heurlinger für die Kanten der ersten positiven Stickstoffgruppe aufgestellt, der Anfangsterm der roten Cyanbanden dort als Endtermin auftritt. Wahrscheinlich gilt das gleiche auch für die 2. und 4. positive Stickstoffgruppe. Daraus geht also weiter hervor, daß die Cyanbanden nicht bloß unter sich vom gleichen Molekül ausgesandt werden, sondern daß auch die 1., 2., 4. positive Stickstoffgruppe zum gleichen Träger gehören. Damit scheint die Frage nach dem Ursprung der Cyanbanden entgültig im Sinne von Runge und Grotrian[1]) entschieden, da doch wohl die Zugehörigkeit der letzten drei Bandensysteme zum Stickstoff nie bestritten wurde. Der strenge Nachweis der Zusammengehörigkeit der fünf genannten Bandensysteme ist allerdings erst dann erbracht, wenn die genaue Übereinstimmung der Schwingungs- und Rotationsterme gezeigt ist. Dies hat aber die Kenntnis der Wellenzahlen eines großen Teiles der Linien der genannten Banden zur Voraussetzung. Der ganz verschiedenartige Charakter der betrachteten Banden kann nicht gegen die Zusammengehörigkeit angeführt werden, da bei der mit Berücksichtigung der Elektronenbewegungen großen Zahl von Bewegungsmöglichkeiten einer Molekel zahlreiche in der Struktur wesentlich verschiedene Banden zu erwarten sind.

Weiter ist bemerkenswert, daß die sämtlichen bei den Stickstoff- und Cyanbanden von Heurlinger festgestellten Kernschwingungsfrequenzen wesentlich unter der Größe zurückbleiben, die wir nach Bjerrum aus der spezifischen Wärme zu erwarten haben ($> 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$). Wir schließen daraus, daß keine dieser Banden vom nicht angeregten Molekül ausgehen kann. Damit ist im Einklang, daß keine Stickstoffbande sich im Sonnenspektrum als atmosphärische Absorptionsbande geltend macht und daß Stickstoff bis weit ins Ultraviolette vollkommen durchsichtig ist. Es hat also keine der sichtbaren Stickstoffbanden das unangeregte Molekül zur Grundbahn.

---

1) C. Runge u. Grotian, Phys. Zeitschr. 15. S. 545. 1914.

Soviel über die Koeffizienten ν_1^0 und ν_2^0 der Gleichung (9). Einige weitere Schlüsse knüpfen sich an die hier noch vorkommenden Koeffizienten x_1, x_2 an. Zunächst haben wir zu prüfen, ob die Größenordnung der quadratischen Glieder in unserer Gleichung (10) mit ihrer Deutung sich verträgt. Nach (9a) und (7) ist

$$x\nu^0 = \left(\frac{3}{2} + K\right) u\nu^0 = \left(\frac{3}{2} + K\right) \frac{h}{4\pi^2 J}. \tag{12}$$

Aus (3) ist zu ersehen, das $\frac{h}{4\pi^2 J} = 2B$ der Koeffizient des nach der Rotationsquantenzahl m linear fortschreitenden Gliedes der Bandenserie ist. Dieses ist nach den Rechnungen von Heurlinger von der Größenordnung 3,80 cm^{-1}, während wir für $x\nu^0$ die Werte 20,25 bzw. 13,25 abgeleitet haben. Daraus ergeben sich für $\frac{3}{2} + K$-Zahlen von der Größe 5 bzw. 3. Das sind durchaus brauchbare Werte, wie sich auf Grund der Bedeutung[1]) von K zeigen läßt. Von besonderer Wichtigkeit ist, wie schon kurz erwähnt, das Vorzeichen von $x\nu^0$. In der schon erwähnten Arbeit des Verfassers wurde gezeigt, daß als Maß für die Abweichung der Schwingung von einer harmonischen die Größe $n\nu^0$ aufgefaßt werden kann. Der Grenzwert, den $\left(K + \frac{3}{2}\right)$ erreichen kann, ist danach Null für harmonische Bindung, während für alle anharmonischen molekularen Schwingungen, bei denen die Bindung mit der Amplitude abnimmt, sich ein größerer Wert ergibt. Damit ist in Übereinstimmung, daß man bei sämtlichen bisher untersuchten Bandenspektren mit positiven Vorzeichen von $\left(K + \frac{3}{2}\right)$ durchkommt. Aus der Größe des Zahlenwertes dürfen wir ferner auf eine beträchtliche Abweichung von der harmonischen Schwingung schließen. Diese müssen wir auch nach dem Korrespondenzprinzip fordern, da wir nur dann auf ein so häufiges Auftreten der höheren Quantensprünge (starke Oberschwingungen) rechnen dürfen, wie sie sich aus unserer Tabelle ergeben.

Zum Schlusse wollen wir nur noch kurz auf eine Möglichkeit einer qualitativen Bestätigung unserer Vorstellung über

1) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. a. a. O.

die Emission der Bandensysteme hinweisen. Es ist zu erwarten, daß die Häufigkeit der Schwingungszustände stark von der Temperatur abhängt. Bei tiefen Temperaturen muß deshalb die Intensität derjenigen Banden, die zu hohen Quantenzahlen gehören, verhältnismäßig stark zurückgehen. Da bei den Cyanbanden hierüber keine Untersuchungen vorliegen, müssen wir jedoch auf diesen Nachweis verzichten.[1]) Wie wir sehen, führen sämtliche Schlüsse, die sich an die empirische Darstellung der Kanten-(Nullinien-)Systeme knüpfen lassen, zu einer Bestätigung der Heurlingerschen Auffassung. Wir gehen nun dazu über, die sich aus dieser ergebenden Folgerungen auch für den Rotationsterm zu diskutieren.

§ 2. Die Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Rotation.

A. *Allgemeines.* Heurlinger ist der Meinung, daß das vorliegende empirische Material nicht ausreicht, um daraus quantitative Gesetzmäßigkeiten für den Rotationsterm abzuleiten.[2]) Wir werden jedoch aus unserer Erweiterung der Heurlingerschen Bandenformel, bestehend in der ausgeführten Durchrechnung des Einflusses der Rotation auf die anharmonische Schwingung, solche Gesetzmäßigkeiten erwarten und auch empirisch bestätigen können. Wir bilden uns den Rotationsanteil der Frequenz $\nu_{\text{rot.}}$, indem wir auf den Rotationsterm und das Wechselwirkungsglied der Gleichung (6) die Bohrsche Frequenzbedingung anwenden. Dabei wollen wir wieder zunächst die höheren Entwicklungsglieder mit u^2 vernachlässigen. Mit Berücksichtigung des Auswahlprinzips kommt so:

$$(13)\quad \begin{cases} \nu_{\text{rot.}} = \dfrac{(m \pm 1)^2}{2}\left(\dfrac{h}{4\pi^2 J} - 2a_{n_1}\right) - \dfrac{m^2}{2}\left(\dfrac{h}{4\pi^2 J_2} - 2a_{n_2}\right) \\ \quad = \left(\dfrac{h}{8\pi^2 J_1} - a_{n_2}\right) \pm 2m\left(\dfrac{h}{8\pi^2 J_1} - a_{n_1}\right) \\ \qquad\qquad + m^2\left[\left(\dfrac{h}{8\pi^2 J_1} - a_{n_1}\right) - \left(\dfrac{h}{8\pi^2 J_2} - a_{n_2}\right)\right] \\ \quad = B_1 \pm 2m B_1 = m^2 C. \end{cases}$$

1) Für die pos. Stickstoffbanden vgl. E. v. Angerer, Ann. d. Phys. 32. S. 549. 1910. Vgl. auch die Untersuchungen von P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 206. 1921, Über die Jodfluoreszenz.

2) Th. Heurlinger, Diss. S. 26.

Hierbei ist gesetzt:

$$B_1 = \frac{h}{8\pi^2 J_1} - a_{n_1}$$

oder wegen der Bedeutung von a_n aus (7)

$$(14) \quad \begin{cases} B_1 = \frac{h}{8\pi^2 J_1}\left(1 - 3n_1 u(1 + 2c_3)\right) = B_1^0 - n_1 \alpha_1 \\ C = (B_1 - B_2). \end{cases}$$

Wir erwarten also eine *lineare Abnahme von B_1 mit der Oszillationsquantenzahl n_1.*[1]) Die empirische Nachprüfung dieses Gesetzes ist vor allem deshalb erschwert, weil der Wert von B_1 wesentlich von der Numerierung innerhalb der Serie abhängt. Sicherer ist eine Bestätigung bei C zu erwarten, falls es uns hier gelingt, B_1 und B_2 zu isolieren oder eines von beiden konstant zu halten, da C von der Wahl der Nullinie völlig unabhängig ist. Dies ist nun leicht zu erreichen; wir brauchen bloß ein solches Bandensystem zu nehmen, in dem der Schwingungsendzustand, also n_2 und B_2 für alle Banden der gleiche ist.

In diesem Falle ist nach (14)

$$C^{n_1} = (B^{n_1} - B_2).$$

Demnach

$$(14a) \quad C^{n_1+1} - C^{n_1} = (B_1^{n_1+1}) = -3\left(1 + 2c_3^1\right)\frac{h}{8\pi^2 J_1}.$$

Die lineare Abnahme mit der Oszillationsquantenzahl überträgt sich in diesem Falle auf den Koeffizienten C^n. Ist umgekehrt der Anfangszustand für die betreffenden Banden der gleiche, so ergibt sich ganz auf die gleiche Weise

$$(14b) \quad C^{n_2+1} - C^{n_2} = +3\left(1 + 2c_3^2\right)\frac{h}{8\pi^2 J_2}.$$

B. *Empirische Bestätigung an den Sauerstoffbanden.* Wir haben bereits im vorigen Paragraphen das Nulliniengesetz für die terrestrischen Sauerstoffbanden angegeben und festgestellt, daß hier der Endzustand in allen Banden der gleiche ist.

1) Bei der zahlenmäßigen Darstellung der Nulliniengesetze haben wir im vorausgehenden das Glied B_1 der Gleichung (13) zur Elektronenfrequenz hinzugenommen, also als Konstante behandelt. Da B_1 mit n_1 nur wenig sich ändert, ist der dadurch gemachte Fehler im Koeffizienten des in n_1 linearen Gliedes der Gleichung (9) belanglos und kann überdies leicht nachträglich korrigiert werden.

Diese Banden bieten sich deshalb als Beispiel für den eben besprochenen besonders einfachen Fall dar. Nach der Seriendarstellung von v. Carlheim-Gyllensköld[1]) kommt bei diesen Banden dem Koeffizienten C jeweils der aus der folgenden Tabelle sich ergebende Wert zu.

Tabelle 2.

Atmosphärische Sauerstoffbanden.

n_1	A^{n_1}	C^{n_1}	$C^{n_1+1} - C^{n_1}$
0	13117,57	− 0,1860	− 0,0708
1	14522,37	− 0,2568	− 0,0763
2	15899,12	− 0,3331	− 0,0781
3	17247,70	− 0,4112	

$$A^{n_1} = 13117{,}57 + n_1\, 1418{,}86 - n_1^2\, 14{,}05$$

Wir haben in der letzten Spalte der Tabelle die Differenzen der aufeinander folgenden C-Werte eingetragen. Wie man sieht, haben diese das nach (14a) verlangte negative Vorzeichen und sind nahezu gleich. Daß sie nicht genau gleich sind, darf uns aus zwei Gründen nicht stören. Wir wissen, daß wir absichtlich höhere Glieder in n_1 in unserer Formel (14) vernachlässigt haben, deren Einfluß allerdings kaum merklich sein dürfte. Viel wesentlicher ist, daß die hier gegebenen Werte von C eine zu große Genauigkeit vortäuschen. Eine vollständige Bandenformel muß, wie aus (6) schon hervorgeht, auch höhere als in m quadratische Glieder enthalten. Wenn wir daher die Serie durch eine quadratische Formel darstellen, müssen die Koeffizienten immer einen systematischen Fehler enthalten, der von der Zahl der verwendeten Linien abhängt. Dazu kommt noch, daß gerade für die Sauerstoffbanden die Deslandressche Formel, wie wir später zeigen werden, nicht in Strenge gilt. Aus diesen Gründen dürfen wir die Übereinstimmung unserer Differenzwerte als ausreichend bezeichnen.

Als weiteres Beispiel führen wir die Werte der von Runge und Grotrian beobachteten Sauerstoffbandengruppe an. Wir zeigten bereits früher, daß diesen Banden der Anfangszustand gemeinsam ist. In der Tabelle 3 geben wir zunächst den Ver-

1) Svensks. Vet. Ak. Handl. 42. Heft 8. 1907 oder Th. Heurlinger, Dissertat. S. 42.

gleich der beobachteten und den nach Formel (9e) berechneten von A^{n_2} und schreiben in der 4. Spalte die von Runge bestimmten Werte C^{n_2} auf.[1])

Tabelle 3.

Emissionsbanden des Sauerstoffs.

n_2	A^{n_2} beob.	A^{n_2} ger.	C^{n_2} beob.	$C^{n_2} - C^{n_2-1}$	C^{n_2} ger.
0	33518,07	33518,42	− 1,815		− 1,815
1	32214,07	32213,60	− 1,751	+ 0,064	− 1,751
2	30931.75	30931,76	− 1,681	+ 0,070	− 1,687
3	29673,19	29672,90	− 1,623	+ 0,058	− 1,623
4	28436,65	28437,02	− 1,560	+ 0,063	− 1,599
5	27223,74	27224,12	− 1,505	+ 0,055	− 1,495
6	26034,55	26034,20	− 1,431	+ 0,074	− 1,431

$A^{n_2} = 33518{,}42 - n_2(1316{,}31 - 11{,}49\, n_2)$, $C^{n_2} - 1{,}815 + n_2\, 0{,}064$.

Aus der vorletzten Spalte der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Beziehung (14b) mit ausreichender Genauigkeit erfüllt ist. Insbesondere ergibt sich für unsere Differenz auch das richtige Vorzeichen. Bilden wir aus den etwas wechselnden Differenzen das Mittel, so kommt

$$C^{n_2} = -\,1{,}815 + n_2\, 0{,}064\,;$$

die letzte Spalte gibt die hieraus berechneten Zahlenwerte und gestattet einen Vergleich mit den Beobachtungsdaten der 4. Spalte. Wir sehen damit auch hier unsere theoretischen Ergebnisse durch die Beobachtungen voll bestätigt.

C. *Die Koeffizienten in den Teilbanden der violetten Cyanbanden.* Durch die bisherigen Ergebnisse ermutigt, versuchen wir nun Gleichung (14) auch auf den komplizierten Fall des gleichzeitigen Wechsels der Quantenzahl im Anfangs- und Endzustande der Kernschwingung anzuwenden. Dabei sind wir genötigt, außer C auch die Werte von B_1 zur Berechnung heranzuziehen, wodurch ein gewisser Unsicherheitsfaktor hereinkommt. Diese Werte sind nämlich aus den gleichen Gründen wie wir oben bei den Sauerstoffbanden ausführten, zahlenmäßig ungenau, selbst bei richtiger Wahl der Nullinie. So müßten wir fordern, daß bei denjenigen Teilbanden, die zur gleichen Anfangsschwin-

1) Herr Geh. Rat Runge war so liebenswürdig mir sein Material vor der Veröffentlichung zu überlassen. Ich möchte nicht verfehlen, ihm hierfür auch an dieser Stelle zu danken.

gungszahl gehören, die Werte von B_1 genau gleich sind. In der beigefügten Tabelle, deren Zahlen wir Heurlingers Dissertation entnehmen, müßten demnach die nebeneinanderstehenden Werte von B_1 übereinstimmen. Man sieht, daß dies nur an-

Tabelle 4.

n_2 =	0		1		2		3	
n_1	$2B_1$	$100\,C$	$2B_1$	$100\,C$	$2B_1$	$100\,C$	$2B_1$	$100\,C$
0	3,84	6,8	3,83	8,5	3,85	10,1	—	—
1	3,88	4,5	3,81	6,3	3,80	8,2	3,82	9,7
2	—	—	3,80	4,1	3,88	5,6	3,78	7,6

genähert erfüllt ist. Dagegen zeigen die Spalten für die C-Werte einen richtigen Gang. Zur Berechnung der Gesetzmäßigkeiten können wir etwa so verfahren: Aus der Definition von C (Gleichung (14)) und den Zahlenwerten der Tabelle folgt:

$$(15)\quad \begin{cases} 2(B_1^{\,0} - B_2^{\,0}) = 13{,}6 \cdot 10^{-2}, & 2(B_1^{\,1} - B_2^{\,0}) = 9{,}0 \cdot 10^{-2}, \\ 2(B_1^{\,0} - B_2^{\,1}) = 17{,}0 \cdot 10^{-2}, & 2(B_1^{\,1} - B_2^{\,1}) = 12{,}8 \cdot 10^{-2}, \\ 2(B_1^{\,0} - B_2^{\,2}) = 20{,}2 \cdot 10^{-2}, & 2(B_1^{\,1} - B_2^{\,2}) = 16{,}4 \cdot 10^{-2}, \\ & 2(B_1^{\,1} - B_2^{\,3}) = 19{,}4 \cdot 10^{-2}, \\ 2(B_1^{\,2} - B_2^{\,1}) = 8{,}2 \cdot 10^{-2}, & \\ 2(B_1^{\,2} - B_2^{\,2}) = 11{,}2 \cdot 10^{-2}, & \\ 2(B_1^{\,2} - B_2^{\,3}) = 15{,}2 \cdot 10^{-2}. & \end{cases}$$

Die gesuchten Werte B können hieraus bis auf eine additive Konstante durch eine Ausgleichsrechnung gefunden werden. Als deren Resultat ergibt sich:

$$(15a)\quad \begin{cases} 2B_1^{\,0} = 2B_2^{\,0} + 13{,}6 \cdot 10^{-2}, & 2B_2^{\,1} = 2B_2^{\,0} - 3{,}6 \cdot 10^{-2}, \\ 2B_1^{\,1} = 2B_2^{\,0} + 9{,}4 \cdot 10^{-2}, & 2B_2^{\,2} = 2B_2^{\,0} - 6{,}9 \cdot 10^{-2}, \\ 2B_1^{\,2} = 2B_2^{\,0} + 5{,}7 \cdot 10^{-2}, & 2B_2^{\,3} = 2B_2^{\,0} - 10{,}4 \cdot 10^{-2}. \end{cases}$$

Zunächst ersieht man hieraus, daß die B-Werte, wie es unsere Gleichung (14) verlangt, mit wachsender Oszillationsquantenzahl linear abnehmen. Wir haben damit also die Richtigkeit von (14) auch im allgemeinen Falle bestätigt. Wir können aber diese Gleichung noch wesentlich besser durch die folgende Überlegung stützen, die die Messungen an den übrigen für unsere Rechnung nicht verwendeten Cyanbanden der Gruppe benutzt.

In der Tab. 1 haben wir bereits die theoretischen Nullinien für sämtliche Banden des Systems angeführt, konnten aber dort unsere Rechnung nicht überall nachprüfen, da bei einem großen Teil die Nullinien nicht bestimmt sind; dagegen sind die Kanten aller dieser Banden gemessen. Nun haben wir aber die Möglichkeit, aus der Serienformel

$$\nu = A \pm 2Bm + Cm^2$$

die Kante zu berechnen, wenn wir die Konstanten A, B, C kennen. Nach dem vorausgehenden ist dies jetzt der Fall, so daß wir die Rechnung durchführen können. Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst die Werte $B_1^{n_1}$ und $B_2^{n_2}$ aus (15a) festlegen und für höhere Quantenzahlen n_1 und n_2 extrapolieren. Statt dessen können wir auch innerhalb unserer Beobachtungsgenauigkeit das lineare Gesetz für diese Werte streng gültig ansehen und aus (15) unmittelbar mit Benutzung von (14) nach der Methode der kleinsten Quadrate ($B_1^0 - B_2^0$), α_1 α_2 berechnen. Es kommt so:

$$(16)\quad \begin{cases} B_1^{n_1} = B_1^0 - n_1 \cdot 2{,}21 \cdot 10^{-2}, \quad B_2^{n_2} = B_2^0 - n \cdot 1{,}73 \cdot 10^{-2}, \\ B_1^0 = B_2^0 + 6{,}76 \cdot 10^{-2}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen liefern uns die gesuchten Werte bis auf ein additives Glied, etwa den Zahlenwert von B_1^0, Um diese Größe zu bestimmen, haben wir unter Benutzung der Heurlingerschen Angaben für A, B, C das bisher vernachlässigte Korrekturglied $-m^4u^2$ in Gleichung (6) berechnet und nun mit diesem Gliede aus den Banden 4216 Å.-E. und 3883 Å.-E. die Werte von B_1^0 mit Hilfe der zwölf ersten Linien zu beiden Seiten der Nullinie berechnet. Es ergab sich auch jetzt noch keine Übereinstimmung zwischen den beiden Werten, vielmehr rechnete sich aus:

$$\text{3883 Å.-E.:} \quad B_1^0 = 3{,}8505,$$
$$\text{aus 4216 Å.-E.:} \quad B_1^0 = 3{,}831.$$

Ob die Differenz reell ist oder nicht, wollen wir hier nicht entscheiden. Wenn die Heurlingersche Numerierung und Deutung genau zutrifft, müßten wir sie auf zufällige Fehler zurückführen. Überlegungen, die mit der Lage der „Störungen“ zusammenhängen, machen es wahrscheinlich, daß die von uns aus den Beobachtungen abgeleitete Differenz tatsächlich vorhanden ist und fordern auch zahlenmäßig den festgestellten

Betrag. Da es für das Folgende nicht wesentlich ist, ob diese Frage hier entschieden wird, halten wir vorläufig an der Heurlingerschen Numerierung fest und weisen die Entscheidung dieser prinzipiell wichtigen Frage einer späteren Arbeit zu.[1])

Dementsprechend nehmen wir von unseren beiden Werten für B_1^0 das Mittel und bekommen so mit Rücksicht auf (16):

$2B_1^0$	$2B_1^1$	$2B_1^2$	$2B_1^3$	$2B_1^4$		
3,841	3,797	3,752	3,708	3,664		
$2B_2^0$	$2B_2^1$	$2B_2^2$	$2E_2^3$	$2B_2^2$	$2B_2^5$	$2B_2^6$
3,706	3,668	3,634	3,599	3,565	3,530	3,495

Die C-Werte sind hieraus nach (14) durch Differenzbildung einfach zu rechnen; indem wir durch zwei Indizes die Anfangs- und Endquantenzahl andeuten, können wir schreiben:

$2C^{20} = 0{,}046$	$2C^{32} = 0{,}074$	
	$2C^{33} = 0{,}109$	$2C^{44} = 0{,}099$
$2C^{24} = 0{,}188$	$2C^{34} = 0{,}144$	$2C^{45} = 0{,}134$
	$2C^{35} = 0{,}178$	$2C^{46} = 0{,}168$

Diese extrapolierten Werte wollen wir nun an den Kanten der Cyanbanden prüfen. Wir werden dabei, trotzdem sie sich als kleine Differenzen zwischen großen Zahlen gefunden haben, Übereinstimmung mit der Erfahrung feststellen können.

D. *Die theoretische Lage der Kanten bei den Cyanbanden. Prüfung an der Erfahrung.* In der Einleitung haben wir erwähnt, daß die Kante durch

$$m = -\frac{B_1}{C}$$

gegeben ist. Setzt man diesen Wert in (3) ein, so kommt:

(17) $$\nu_{\text{Kante}} = A - \frac{(B_1)^2}{C}.$$

Indem wir nun die Werte für A den berechneten Werten der Tab. 1 entnehmen und für B und C die oben berechneten Werte benutzen, kommt als Wellenzahl für die Kanten der in der Tab. 5 angegebene Wert der zweiten Zeile.

Die Werte der ersten Zeile sind beobachtet und dem Handbuch von Kayser[2]) entnommen. Bei Vergleich der Zahlen ist noch zu beachten, daß bei unseren theoretischen Werten

1) Münchner Akademieberichte, Sitzung vom 4. März 1922.
2) Kaysers Handbuch 2. S. 481.

Tabelle 5.

Kanten der violetten Cyanbanden.

n_1	$n_2 = 0$	$n_2 = 2$	$n_2 = 3$	$n_2 = 4$	$n_2 = 5$	$n_2 = 6$	
2	29 761	—	—	21 962,0	—	—	beob.
	29 852,7	—	—	21 956,4	—	—	ber.
3	—	27 901,3	25 939,8	23 993,6	22 065,0	—	beob.
	—	27 897,2	25 937,2	23 989,5	22 062,4	—	ber.
4	—	—	—	25 968	24 049,0	22 148,6	beob.
	—	—	—	25 972,8	24 053,9	22 154,3	ber.

die Ausgangswerte auf Vakuum bezogen waren, während die Werte von Kayser nicht reduziert sind. Würden wir die Umrechnung vornehmen, so wäre die Übereinstimmung bei den ersten Werten unserer Tabelle noch günstiger. Da wir aber gar keine volle Übereinstimmung erwarten, begnügen wir uns mit der Feststellung, daß unsere Formeln trotz der unsicheren empirischen Daten auch nach der Extrapolation noch gute Übereinstimmung liefern. Nur bei der zum Übergange 2—0 gehörenden Kante ist diese unzureichend. Nach einer Bemerkung bei Kayser[1]) weicht aber die Bande 3360 Å.-E. auch in ihrem sonstigen Verhalten von den übrigen Cyanbanden ab. Es ist demnach wahrscheinlich, daß sie nicht zu unserem System gehört. Wir müssen allerdings beachten, daß gerade hier C^{20} einen sehr kleinen Wert hat, so daß schon ein kleiner Fehler in den Werten von B sich sehr stark geltend macht, um so mehr, als C in unserer Gleichung (17) in den Nenner kommt. Wir können aus diesem Grunde nicht bestimmt entscheiden, ob die Kante 3361 zum violetten Cyanbandensystem zu rechnen ist oder nicht.

Wir wollen hier noch ganz kurz auf die Frage der sogenannten „Schwänze" der Cyanbanden eingehen. Nach einigen Autoren[2]) sollen sich im System der violetten Cyanbanden Linienfolgen finden, die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Teilbanden nach Rot abschattiert sind und die in einem inneren Zusammenhang mit den Cyanbanden stehen sollen. Nach unseren Überlegungen ist das Auftreten von

1) Kaysers Handbuch 5. S. 229.

2) Vgl. Kaysers Handbuch 2. S. 486.

Kanten auf der violetten Seite der Teilbande bedingt durch ein negatives C in der Deslandresschen Formel. Da wir $C = B_1'' - B_2''$ gefunden haben, so gibt uns unsere Tabelle der B-Werte Aufschluß über die Möglichkeit dieses Falles. Danach würde z. B. der Übergang $3 \to 0$ zu einer Teilbande ohne Kante und $4 \to 0$ zu einer nach Rot abschattierten Bande führen. Da es aber gerade bei der Untersuchung dieser Frage auf die äußerste Genauigkeit unserer extrapolierten Werte ankommt, wollen wir hier keine Entscheidung treffen, um so mehr als die Realität der Schwänze auch empirisch nicht unbestritten ist. Sollten jedoch genaue Messungen der die Schwanzbande bildenden Linien gemacht werden, so muß unsere Theorie eine eindeutige Entscheidung über die Zugehörigkeit dieser Linien zum System liefern.

E. *Folgerungen für die Frage der Seriendarstellung.* Wir haben uns schließlich noch zur Frage der Genauigkeit unserer Darstellung zu äußern. Es ist bekannt, daß die Deslandressche Formel

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2$$

für die Darstellung der Bandenserien nur bei nicht zu großen Werten von m eine innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen liegende Übereinstimmung liefert. Um eine solche auch für große Laufzahlen noch zu erhalten, wurden die mannigfaltigsten Abänderungen vorgeschlagen. Wir wollen nun hier von unserem theoretischen Gesichtspunkte aus diese Frage behandeln. Um Mißverständnisse zu vermeiden, müssen wir aber vorausschicken, daß die folgenden Überlegungen nur für solche Banden gelten, die auf ein einfach *rotierendes* Molekül zurückgeführt werden können. Sobald noch eine Präzessionsbewegung hinzukommt, werden die Verhältnisse anders.

Bei unseren Überlegungen haben wir, um zu einfachen Formeln zu gelangen, jeweils nur die ersten Glieder der Entwicklung berücksichtigt. Aus der a. a. O. durchgeführten Berechnung der Energieformel (6) ist leicht zu ersehen, daß die Energie sich als eine nach geraden Potenzen von mu fortschreitende Entwicklung ergibt. Wegen der Differenzbildung bei der Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung ergibt sich dann die Frequenz einer Linie als eine Entwicklung nach

sämtlichen steigenden Potenzen von m. Als sinngemäße Seriendarstellung müssen wir deshalb die Form

$$= A + Bm + Cm^2 + Dm^3 + \ldots$$

ansehen. Um uns ein Bild von der Genauigkeit einer im Gegensatz hierzu abgebrochenen Reihe zu machen, haben wir uns zu vergegenwärtigen, daß nach (7) und (14) die Entwicklungsgröße u in erster Annäherung den Wert

$$u = \frac{2B}{\nu^0}$$

hat. Im Falle der Cyanbanden ist $u = 3{,}8/2100 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$. Der Koeffizient des Gliedes mit m^3 und m^4 wird nach (6) von der Größenordnung $4Bu^2$ bzw. Cu^2, demnach also für die Cyanbanden $4B \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ bzw. $C \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-6}$. Wenn wir also fordern, daß sich Rechnung und Beobachtung höchstens um 0,1 cm^{-1} unterscheiden, so müssen wir verlangen, daß ($C = 0{,}10$ angenommen)

$$m^4 \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-6} < 1,$$

d. h. wir dürfen höchstens bis zu $m = 40$ gehen. Speziell bei den Cyanbanden wurde das Deslandressche Gesetz von Kayser und Runge eingehend nachgeprüft. Nach der Angabe in Kaysers Handbuch[1]) beträgt die Abweichung bis zu $m = 60$ 0,09 Å.-E., was ungefähr 0,6 cm^{-1} entspricht. Diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit unserer Abschätzung, da wir danach $0{,}1 \cdot (60/40)^4 = 0{,}5$ cm^{-1} zu erwarten haben. Für eine genauere Prüfung hätten wir berücksichtigen müssen, daß einerseits das Glied mit m^3 noch hinzukommt, andererseits bei 3883 Å.-E. für C der Wert 0,07 gewählt werden müßte. Die beiden Ungenauigkeiten heben sich ungefähr auf. Ganz die analogen Überlegungen gelten auch für die Darstellung der Nullinien als Funktion der Oszillationsquantenzahl, doch ist hier die Abweichung deswegen von geringerer Bedeutung, weil die Oszillationsquantenzahl nur kleine Werte annimmt.

F. *Die Koeffizienten der Potentialentwicklung.* Auf Grund der Gleichungen (12), (15), (10) und (16) bietet sich jetzt die Möglichkeit, die Koeffizienten c_3, c_4 unserer Potentialentwicklung (5) sowohl für den Anfangs- wie für den Endzustand unseres Moleküls

1) Kaysers Handbuch 2. S. 479.

zu berechnen. Da aber vorläufig die Möglichkeit fehlt, Vergleiche mit einem speziellen Modell anzustellen, wollen wir hier auf die Wiedergabe dieser Rechnung verzichten. Wir wollen lediglich erwähnen, daß die gefundenen Werte klein sind, also eine gute Konvergenz der benutzten Entwicklung gewährleisten. Weiter bietet sich die Möglichkeit, aus (14) und den Werten von B^0 das Trägheitsmoment und den Kernabstand der Molekel in beiden Zuständen zu bestimmen. Auch hier begnügen wir uns mit der Feststellung, daß wir die richtige Größenordnung erhalten.

Als Ergebnis der Entwicklungen dieses Paragraphen können wir zusammenfassen: Es läßt sich das gesamte System der violetten Cyanbanden durch eine theoretisch begründete Formel mit neun Konstanten darstellen:

$$(18)\quad \begin{cases} \nu = A_e + n_1 \nu_1{}^0(1 - n_1 x_1) - n_2 \nu_2{}^0(1 - n_2 x_2) \\ \qquad + 2m B_1{}^{n_1} + m^2(B_1{}^{n_1} - B_2{}^{n_2}) + \dots \end{cases}$$

Dabei ist[1]):

$$\begin{aligned} A = \nu_e + B_1{}^0 &= 25797{,}83\ \text{cm}^{-1}, \\ \nu_1{}^0 &= 2143{,}88\ \text{cm}^{-1}, \\ \nu_1{}^0 x_1 &= 20{,}25\ \text{cm}^{-1}, \\ \nu_2{}^0 &= 2055{,}64\ \text{cm}^{-1}, \\ \nu_2{}^0 x_2 &= 13{,}25\ \text{cm}^{-1}, \\ 2B_1{}^{n_1} &= 3{,}841 - 0{,}0443\ \text{cm}^{-1}, \\ 2B_2{}^{n_2} &= 3{,}705 - 0{,}0346\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Genauigkeit der Formel läßt sich beliebig steigern, dadurch daß man höhere Entwicklungsglieder hinzunimmt. Handelt

---

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Hier ist der Wert von $2B_1{}^0$ noch von der Numerierung abhängig. Auf Grund einer abgeänderten Numerierung, die in der S. 146 zitierten Arbeit des Verf. begründet wird, sind die endgültigen Werte:

$$\begin{aligned} 2B_1{}^{n_1} &= 3{,}918 - 0{,}0443\ \text{cm}^{-1}, \\ 2B_2{}^{n_2} &= 3{,}746 - 0{,}0346\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Alle sonstigen Zahlen bleiben unverändert; dabei gilt für das System die Formel (18), wo jetzt aber m alle *halb*zahligen Werte annimmt.

es sich dabei nur um die Darstellung der Linien *einer* Teilbande, so sind die nächsten Glieder aus den Werten (18) ohne neue Konstante auf Grund von (6) theoretisch gegeben. Es bleibt sonach lediglich die Feinstruktur, das Dublett, der Cyanbanden zu erklären, auf dessen Deutung wir in einer folgenden Arbeit eingehen werden.

§ 3. Die Anwendung des Kombinationsprinzips auf Bandenspektren.

Wir haben im vorausgehenden den Oszillations- und Rotationsanteil der Frequenz der Bandenlinien in Terme zerlegt und es steht nichts im Wege, diese Terme unter Berücksichtigung der Auswahlgesetze beliebig zu kombinieren, also einerseits das Kombinationsprinzip auch an den Banden zu prüfen und anderseits das Kombinationsprinzip zur Auffindung neuer Gesetzmäßigkeiten und Serienzusammenhänge heranzuziehen.

Eine beliebig herausgegriffene Linie ist gegeben durch die Quantenübergänge $m \pm 1 \to m$ und $n_1 \to n_2$. Ihre Frequenz rechnet sich zu

$$\nu_1 = \frac{1}{h}\left(W_1(n_1, m \pm 1) - W_2(n_2, m)\right).$$

Die entsprechende Linie m der anderen Teilbande $n_1' \to n_2$ stellt sich dadurch:

$$\nu_2 = \frac{1}{h}\left(W_1(n_1', m \pm 1) - W_2(n_2, m)\right).$$

Zwei weitere Linien bilden wir uns durch

$$\nu_3 h = W_1(n_1, m \pm 1) - W_2(n_2', m)$$

und $$\nu_4 h = W_1(n_1', m \pm 1) - W_2(n_2', m).$$

Nun muß offenbar die Identität bestehen: $\nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4$. Nehmen wir für die Endquantenzahl der Schwingung einen dritten Wert n_2'', so erhalten wir ein neues Paar von Linien ν_5 und ν_6, deren Differenz den gleichen Wert hat. Z. B. müßte diese Beziehung für entsprechende Linien aus den Banden (3883, 3590), (4216, 3871), (4606, 4197) usw. erfüllt sein. Für die Nullinien ist dies auch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit der Fall. Leider lassen sich aber aus den veröffentlichten Beobachtungen über die Cyanbanden keine vier zusammengehörigen Teilbanden herausfinden, so daß eine Nachprüfung augenblicklich möglich wäre.

Während durch diese Anwendung des Kombinationsprinzips, die sich auf Banden ein und desselben Bandensystems bezog, die strenge Gültigkeit unserer Bandentheorie oder, wenn man will, des Kombinationsprinzips selbst geprüft wird, wollen wir noch auf eine Anwendungsmöglichkeit hinweisen, die zu praktisch wichtigen und neuen Folgerungen führt. Wir bemerkten schon früher mit Heurlinger, daß die violetten und roten Cyanbanden und die 1., 2. und 4. positive Stickstoffgruppe gemeinsame Terme haben. Da es uns nun gelungen ist, bei den violetten Cyanbanden die Terme vollständig zu trennen, ist die analoge Arbeit bei den roten Cyanbanden wesentlich einfacher. Meistens lassen sich ohne besondere Schwierigkeit einzelne Teilbanden in einer Bande aussondern und auch für eine beschränkte Anzahl von Gliedern formelmäßig darstellen. Dagegen ist das Auffinden der Nullinie im allgemeinen nur unter besonders günstigen Umständen möglich; in unserem Falle wird es durch folgenden Umstand vereinfacht. Da der Koeffizient C des quadratischen Gliedes in der Deslandresschen Formel von der Numerierung nicht abhängig ist, so ist dieser aus einer beliebigen Seriendarstellung zu entnehmen. Aus unserer Darstellung der violetten Cyanbanden kennen wir den Endterm und damit insbesondere B_2, sowie die Quantenzahl n_2. Dasselbe B_2 und n_2 geht nun in dem Endterm der roten Cyanbanden ein. Aus (14) folgt dann unmittelbar

$$B_1 = 2C + B_2,$$

also das wesentlichste Glied B_1 des Anfangsterms $m^2 B_1$. Ist dieser bekannt, so liefert eine einfache Rechnung die richtige Numerierung und damit die Nullinie. Durch systematische Untersuchung einer passend ausgewählten Anzahl von Banden aus der Gruppe läßt sich dann auch der Anfangsterm in seiner Abhängigkeit von n_1 darstellen. Dieses Verfahren ist auf die übrigen Stickstoffbanden fortsetzbar und muß ohne große Mühe auch deren Termdarstellung gestatten. Leider sind die Linien der roten Cyanbanden nirgends veröffentlicht, so daß eine Durchführung der Rechnung zurzeit nicht möglich ist. Immerhin ist damit bereits ein Weg gewiesen, auf dem es möglich sein wird, das gesamte Stickstoffspektrum systematisch zu ordnen und zu durchforschen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die theoretische Begründung der Heurlingerschen Formel für die Nullinien der Bandenserien durch Quantelung des anharmonischen Oszillators vertieft. Die Formel wird für die Sauerstoffbanden und die violetten Cyanbanden zahlenmäßig ausgewertet.

2. Aus der Annahme der anharmonischen Kernschwingungen wird die Abhängigkeit der Konstanten in der Deslandresschen Bandenserienformel von der Oszillationsquantenzahl entwickelt und am Beobachtungsmaterial bestätigt gefunden.

3. Mit Hilfe dieser Abhängigkeit wird das ganze System der Cyanbanden einschließlich der Koeffizienten der Rotationsterme theoretisch gedeutet und vollständig in Anfangs- und Endterm zerlegt. Sämtliche Linien des violetten Cyanbandensystems werden durch eine theoretisch begründete Formel mit neun Konstanten dargestellt.

4. Es wird ein einfacher Weg zur Termdarstellung und Deutung der roten Cyanbanden und Stickstoffbanden gezeigt.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 28. Januar 1922.)

3. *Bemerkung zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt;* von J. B. Johnson.

Drei Abhandlungen von Herrn Dr. Schottky[1]) und Herrn Hartmann[2]) über die spontanen Stromschwankungen in Hochvakuum-Glühkathodenröhren sind in dieser Zeitschrift neulich erschienen. Der auffallende Mangel an Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit Herrn Schottkys Theorie hat mich veranlaßt, seine Rechnungen durchzuprüfen. Die Wahrscheinlichkeitstheorie wird, wie es mir scheint, auf etwas bedenkliche Weise angewendet, aber auch wenn kein solcher Einwand zutreffend ist, wird das Resultat durch einen Rechnungsfehler verfälscht.

Dies geschieht bei der Auswertung des Integrals

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2},$$

das Herr Dr. Schottky gleich $2\pi/r^2$ setzt. Daraus leitet man für den effektiven Wert der mittleren Schwankung

$$C = \sqrt{i_0 e \omega_0}. \tag{1}$$

Ich berechne aber für das Integral den Wert $\pi/2r$, und leite[3]) anstatt (1) die folgende Gleichung ab:

$$C = \sqrt{i_0 e R/4L}. \tag{2}$$

Berechnet man das elektrische Elementarquantum e aus Herrn Hartmanns Versuchsergebnissen mit Hilfe der abgeänderten Gleichung (2), so sind die erhaltenen Werte von der richtigen Größenordnung. Sie fallen nicht mehr 500- bis 1000 mal zu klein aus; im Gegenteil sind sie, bei höheren

1) W. Schottky, Ann. d. Phys. 57. S. 541. 1918.

2) L. A. Hartmann, Ann. d. Phys. 65. S. 51. 1921.

3) Die Energie im Schwingungskreise ist dabei gleich $\frac{1}{2} L a_1^2$ gesetzt worden.

Frequenzen, dem bekannten Wert fast gleich, und bei niedrigen Frequenzen sind sie nie mehr als sechmal so groß.

Dieses Ergebnis zeugt für die Richtigkeit der Schottkyschen Annahme, daß die Entweichung jedes einzelnen Elektrons ein „unabhängiges Elementarereignis" im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie ist. Vielleicht darf man die Tatsache, daß die mit der neuen Formel berechneten Werte von e etwas zu groß sind, dadurch erklären, daß das „Elementarereignis" nicht immer die Entweichung eines einzelnen Elektrons, sondern einer Gruppe Elektronen sei. In diesem Falle wäre die Annahme eines thermischen Effektes, wie von Herrn Dr. Schottky angegeben, nicht notwendig. Die Form der (e, ω_0)-Kurve wird durch obige Veränderung nicht sehr beeinflußt, so daß die zwei von Herrn Hartmann gezeigten Minima bestehen bleiben.

Die Ausführung der Integration ist etwas umständlich und wird hier nur skizziert. Die Funktion

$$\frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2}$$

ist die Summe von vier komplexen Brüchen:

$$\frac{2}{r^2 p - j r p^2}\left[\frac{1}{2x+p+jr} - \frac{1}{2x-p-jr}\right] + \frac{2}{r^2 p + j r p^2}\left[\frac{1}{(2x+p-jr)} - \frac{1}{2x-p+jr}\right]$$

($j = \sqrt{-1}$, p bezeichnet $\sqrt{4-r^2}$). Jeder dieser vier Brüche, nach x integriert, ergibt ein Glied der Form

$$A \log (2x \pm p \pm jr),$$

das in einen reellen und einen imaginären Bestandteil nach folgender Formel getrennt werden kann:

$$\log (u + jv) = \frac{1}{2} \log (u^2 + v^2) + j \arctan \frac{v}{u}.$$

An den Integrationsgrenzen $x = 0$ und $x = \infty$ gleichen die logarithmischen Glieder sich paarweise aus; die vier übrig bleibenden Glieder

$$\frac{1}{r^2 p - j r p^2} j \left[\arctan \frac{r}{2x+p} + \arctan \frac{r}{2x-p}\right] - \frac{1}{r^2 p - j r p^2} j \left[\arctan \frac{r}{2x+p} + \arctan \frac{r}{2x-p}\right]$$

lassen sich zu folgendem Ausdruck vereinigen:

$$\frac{1}{2r}\left[\arctan\frac{2x+p}{r}+\arctan\frac{2x-p}{r}\right].$$

Wenn $x=0$, verschwindet dieser Ausdruck; wenn x unendlich wird, nähern sich beide Glieder dem Grenzwert π. Daher ist das Integral, wie am Anfang gesagt, gleich $\pi/2r$.

Dieses Resultat läßt sich leicht prüfen, indem man dem Parameter r einen besonderen Wert — z. B. den Wert 2 — gibt, wodurch die allgemeine Funktion von r und x zu einer bekanntlich integrierenden Funktion von x wird; bei der Integration in solchen Spezialfällen findet man Werte, die mit dem allgemeinen Wert $\pi/2r$, nicht aber mit $2\pi/r^2$ verträglich sind.

Versuchslaboratorien der American Telephone and Telegraph Co. und der Western Electric Co., Inc.

(Eingegangen 16. Februar 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen. D.R.P. **Rotierende Öl-Luftpumpen. D.R.P.**

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrations-schaltung.

Alle Nebenapparate.

Inhalt.

Seite

E. Bär. Über die gleichzeitigen Umwandlungen des nichtlinearen Elementarsystems bei Ladungsumkehrungen an ruhelinearen Partikeln 157

A. Karl Emil Müller. Ein Beitrag zur Theorie der Elektrisierleitung in anisotropen Körpern 201

I. George Jaffé. Bemerkungen über die relativistischen Keplerellipsen 212

a. G. Borelius und F. Gunneson. Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Erste Mitteilung.) 227

b. G. Borelius. Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Zweite Mitteilung.) 236

Die Redaktion der Annalen wird von den ständig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9I.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in der Korrektur den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls zusammenhängende mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf denselben vermerkt bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Auszugsweise Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Ob die Figuren fertig möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie eingefügt.

Figuren sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes womöglich in dem Text selbst und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Maßstabes und Verzeichnis der Buch-, Heft- und Jahreszahl anzubringen.

1922. № 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 67.

1. *Über die scheinbaren Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums bei Ladungsmessungen an submikroskopischen Partikeln;* von *R. Bär.*

Inhalt: Einleitung. §§ 1 u. 2. — A. Relative Atomistik. 1. Widersprechende Versuchsergebnisse. § 3. — 2. Einengung mit Berücksichtigung der Brownschen Bewegung. § 4. — 3. Beispiele. §§ 5—7. — B. Das Widerstandsgesetz. 1. Angenäherte Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes. §§ 8—12. — 2. Zunahme von A mit wachsendem l/a. §§ 13 u. 14. — 3. Formulierung eines Fallgesetzes. §§ 15 u. 16. — C. Absolute Ladungsmessungen. 1. Bemerkungen zur Versuchsanordnung. §§ 17—19. — 2. Ladungsmessungen an Selenteilchen. §§ 20—23. — 3. Ladungsmessungen an Paraffinteilchen. §§ 24 u. 25. — D. Die Subelektronen. 1. Ladungsmessungen an Platinteilchen. §§ 26 u. 27. — 2. Dichte der Edelmetall- und Quecksilberpartikeln. §§ 28—31. — 3. Weitere Bemerkungen. §§ 32 u. 33. — 4. Zusammenfassung. § 34.

Einleitung.

§ 1. Der Streit um die Existenz des elektrischen Elementarquantums datiert bekanntlich aus dem Jahre 1910, in dem F. Ehrenhaft[1]) durch die Messung der Ladungen submikroskopischer Edelmetallpartikeln nach seiner inzwischen allgemein bekannt gewordenen Methode auf das Vorhandensein von Elektrizitätsmengen schließen zu müssen glaubte, die die Elektronenladung wesentlich unterschreiten. Jener Schluß war zwar damals noch nicht sehr zwingend, da einerseits die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Ladung des Elektrons Werte ergaben, die zwischen $2—6 \cdot 10^{-10}$ elst. E. schwankten und da andererseits die kleinste von Ehrenhaft an Platinteilchen festgestellte Ladung noch $9 \cdot 10^{-11}$ elst. E. betrug. Merkwürdigerweise aber wurde dieser Widerspruch in der Folge nicht kleiner, sondern größer. Während jetzt die Größe der Elektronenladung durch die Millikanschen Versuche an Ölteilchen, also gerade nach dieser Methode, zu $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. E. auf wenige Promille genau bestimmt ist,

1) F. Ehrenhaft, Wien. Akad. Ber. IIa. 119. S. 815. 1910.

glauben Ehrenhaft und seine Schüler Elektrizitätsmengen bis herab zu $^1/_{2000}$ dieses Wertes gemessen zu haben. Herr Ehrenhaft hat das gesamte Tatsachenmaterial, das seiner Meinung nach die Existenz von Subelektronen beweist, in einer Arbeit vom Jahre 1918[1]) übersichtlich zusammengestellt. Leider fehlt eine entsprechende Zusammenstellung der zahlreichen Arbeiten, in denen die möglichen Fehlerquellen bei solchen Versuchen diskutiert werden und in denen eine Reihe von triftigen Einwänden erhoben wurden gegen die Deutung, die Ehrenhaft den Versuchsresultaten gibt.

§ 2. Das Ziel dieser Arbeit[2]) ist es nun, im Anschluß an frühere Untersuchungen[3]) zu zeigen, daß auch genau nach Ehrenhaftschem Muster angestellte Versuche innerhalb der Fehlergrenzen kein Anzeichen von Subelektronen selbst bei den kleinsten noch beobachtbaren Partikeln ergeben. Es entfällt damit die Hauptstütze der Ehrenhaftschen Argumentation für das Vorkommen von beliebig kleinen Elektrizitätsmengen in der Natur: die Behauptung, daß die im Durchschnitt von einem Partikel getragene elektrische Ladung mit abnehmender Größe des Partikels abnimmt.

Der erwähnte Mangel einer zusammenfassenden Darstellung der Arbeiten, die sich mit der Aufklärung des zwischen den Versuchsergebnissen der Ehrenhaftschen Schule und der gesamten übrigen Physik klaffenden Widerspruchs befassen, mag es rechtfertigen, wenn auch die Punkte der Schlußweise Ehrenhafts, die durch frühere Arbeiten schon entkräftet sind, aber von Ehrenhaft noch nicht als falsch anerkannt werden, hier im Zusammenhange kurz erwähnt werden, damit der Leser selbst urteilen kann, inwiefern heute schon von einer völligen Aufklärung des Widerspruchs gesprochen werden darf.

---

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56.** S. 1. 1918. Auf die Arbeit von Ehrenhaft und Konstantinowsky (Ann. d. Phys. **63.** S. 773. 1920) an radioaktiven Partikeln soll hier nicht eingegangen werden. Soweit darin neue Erscheinungen beschrieben werden, die der Existenz des Elektrons zu widersprechen scheinen, darf man hoffen, daß sie durch Versuche, die Herr Fürth in Prag anstellt und von denen er dem Verf. mündlich Miteilung machte, aufgeklärt werden.

2) Vorläufige Mitteilungen daraus sind erschienen in Arch. d. Gen. **3.** S. 325. 1921 und in Phys. Zeitschr. **22.** S. 615. 1921.

3) R. Bär, Ann. d. Phys. **59.** S. 393. 1919 und R. Bär und F. Luchsinger, Phys. Zeitschr. **22.** S. 225. 1921.

A. Relative Atomistik.

1. Widersprechende Versuchsergebnisse.

§ 3. Da das Widerstandsgesetz, das die Masse und damit die *absolute* Größe der Ladung der Partikeln zu bestimmen gestattet, nur ungenau bekannt ist, so haben von Anfang an Versuche, die zwar von dieser Voraussetzung frei sind, dafür aber nur die *relative* Größe der Ladungen, die dasselbe Teilchen hintereinander annimmt, durch „Ausschweben" des Teilchens im elektrischen Feld bestimmen, eine gewisse Wichtigkeit gehabt. Trägt das Teilchen nacheinander die Ladungen $n_1\,\varepsilon$, $n_2\,\varepsilon$, $n_3\,\varepsilon \ldots$ (ε = größter gemeinschaftlicher Teiler aller Ladungen) und sind $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3 \ldots$ die zugehörigen Feldstärken, bei denen das Teilchen gerade schwebt, so ist

$$n_1 : n_2 : n_3 : \ldots = \frac{1}{\mathfrak{E}_1} : \frac{1}{\mathfrak{E}_2} : \frac{1}{\mathfrak{E}_3} : \ldots$$

Da $n_i\,\varepsilon\,\mathfrak{E}_i = mg$, also $n_i = \dfrac{mg}{\varepsilon\,\mathfrak{E}_i}$ ist (m = Masse des Teilchens, g = Erdbeschleunigung), so hat, *wenn es ein elektrisches Elementarquantum gibt*, das nun mit dem größten gemeinschaftlichen Teiler ε aller Ladungen des Teilchens identisch sein soll, mg/ε einen festen Wert, und man kann es durch Anlegen einer hinreichend großen Feldstärke $\mathfrak{E}_i$ an die Kondensatorplatten bei jeder Partikelgröße erreichen, daß die n_i die kleinsten ganzen Zahlen werden. Umgekehrt: ist eine solche Wahl der Feldstärken möglich, so hat man in dieser Tatsache einen Beweis für die Existenz einer unteilbaren Elementarladung zu erblicken. Solche Versuche wurden mit positivem Erfolg bekanntlich zuerst von A. Joffé[1]) und von E. Meyer und W. Gerlach[2]) ausgeführt.

Da das bloße Einstellen der Schwebespannung noch kein Maß für die Größe der möglichen Beobachtungsfehler liefert (natürlich können die Fehler leicht mitbestimmt werden)[3]), so haben Ehrenhaft[4]) und I. Parankiewicz[5]) die Schwebe-

1) A. Joffé, Sitzungsber. d. Münchn. Akad. 1913. S. 19.

2) E. Meyer und W. Gerlach, Arch. d. Gen. **35**. S. 398. 1913 und Ann. d. Phys. **45**. S. 177. 1914.

3) R. Bär, Ann. d. Phys. **57**. S. 178. 1918.

4) F. Ehrenhaft, Wien. Akad. Ber. IIa. **123**. S. 53. 1914.

5) I. Parankiewicz, Wien. Akad. Ber. IIa. **126**. S. 1249. 1917 und Ann. d. Phys. **53**. S. 551. 1917.

spannung eingeengt zwischen zwei Spannungen, bei denen das Teilchen gerade noch steigt bzw. gerade schon fällt. Während nun Ehrenhaft bei seinen Versuchen mit Quecksilberpartikeln nach diesem Einengungs- oder „Gabelungsverfahren" für die n_i kleine ganze Zahlen erhielt, konnte Frl. Parankiewicz an Ölpartikeln diese Ganzzahligkeit nicht wiederfinden, sodaß Herr Ehrenhaft in seiner schon erwähnten zusammenfassenden Darstellung zu dem Schlusse kommt, „daß die vermeintlichen ganzzahligen Verhältnisse der Ladungen, welche ein Probekörper bei Umladungen hintereinander annimmt, rein arithmetische, nur aus dem Rechenverfahren und nicht aus dem Wesen der Elektrizität entspringende sind und eine konstruierte Beziehung darstellen".[1])

Mit großer Schärfe konnte ich die Ganzzahligkeit der Haltepotentiale bei Versuchen mit Aluminiumpartikeln wiederfinden.[2]) Die Grenzen der Einengung betrugen bei meinen Versuchen oft weniger als ein Prozent des zu messenden Haltepotentials, d. h. die Genauigkeit war eher größer als bei den Versuchen von Frl. Parankiewicz und die Zahl der am gleichen Teilchen gemessenen Ladungen betrug bis zu 39, gegenüber maximal 4 bei den Versuchen der letzteren. Trotzdem hielten sich die Herren Ehrenhaft und Konstantinowsky, ohne erst neue Experimente anzustellen, zu einer Erwiderung[3]) für berechtigt, in der sie die Resultate meiner Versuche für unrichtig erklärten und dafür die mangelhafte Versuchsanordnung — Verwendung eines Millikankondensators und Fernrohrbeobachtung statt eines Ehrenhaftkondensators mit mikroskopischer Beobachtung — verantwortlich machten. Obwohl das Bestehen der Ganzzahligkeit inzwischen erneut von Herrn Luchsinger und mir[4]) bestätigt wurde, möchte ich doch hier nochmals darauf zurückkommen und den Grund aufdecken, warum dieselbe von Frl. Parankiewicz nicht bemerkt werden konnte.

---

1) A. a. O. S. 72.

2) R. Bär, Ann. d. Phys. 57. S. 161. 1918.

3) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 58. S. 199. 1919.

4) R. Bär und F. Luchsinger, Physikal. Zeitschr. 22. S. 225. 1921.

2. Einengung mit Berücksichtigung der Brownschen Bewegung.

§ 4. Die Einengung des Haltepotentials zwischen einen zu großen und einen zu kleinen Wert hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn eine gleichzeitige experimentelle Fehlerbestimmung oder eine theoretische Fehlerabschätzung zeigt, daß die gemessenen Grenzen auch wirklich reell und nicht durch irgendwelche Fehler vorgetäuscht sind. Als hauptsächlichste Fehlerquelle kommt bei solchen Versuchen die Brownsche Bewegung der Partikeln in Betracht. Nach der Einsteinschen Formel beträgt für ein Teilchen das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat λ^2 auf einer Geraden

$$\bar{\lambda}^2 = \frac{2RT}{L} B, \tag{1}$$

wobei L die Loschmidtsche Zahl, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und B die Beweglichkeit des Teilchens bedeutet. In der Beobachtungszeit legt das Teilchen also vermöge seiner Brownschen Bewegung im Mittel die Strecke

$$S_1 = \sqrt{\bar{\lambda}^2 t} = \sqrt{\frac{2RT}{L} Bt} \tag{2}$$

zurück. Soll nun die Einengung nach dem „Gabelungsverfahren" zuverlässig sein, so muß diese Strecke S_1 klein sein im Verhältnis zu der Strecke S_2, die das Teilchen allein unter der Wirkung der äußeren Kraft $e\mathfrak{E} - mg$ in der Zeit t durchläuft. Geschieht die Einengung auf α Proz. genau, d. h. unterscheiden sich die beiden Feldstärken, bei denen das Teilchen eben noch fällt, bzw. eben schon steigt, um α Proz., und liegt außerdem das Haltepotential gerade in der Mitte dieses Intervalls, so ist die bei der Einengung auf das Teilchen wirkende Kraft

$$\frac{\alpha}{2} \frac{mg}{100}$$

und der zurückgelegte Weg

$$S_2 = \frac{\alpha}{2} \frac{mg}{100} Bt. \tag{3}$$

(Falls das Haltepotential nicht genau in der Mitte des Intervalls liegt, so sind die Verhältnisse für die Einengung ersichtlich nur ungünstiger.) Wir verlangen jetzt, daß die Strecke S_2 $\varkappa$-mal so groß sein soll wie die Strecke S_1

$$S_2 = \varkappa S_1 \tag{4}$$

und erhalten dann aus (2) und (3)

$$\frac{a}{2}\,\frac{mg}{100}\,Bt = x\sqrt{\frac{2RT}{L}\,Bt}. \tag{5}$$

Hieraus berechnet sich die Zeit t, über die sich die Beobachtung mindestens erstrecken muß, um *eine Grenze* der Gabel festzulegen,

$$t = \frac{2RT}{L\cdot B}\left(\frac{2x}{a}\right)^2\left(\frac{100}{mg}\right)^2. \tag{6}$$

Durch Einsetzen in (3) erhalten wir

$$S_2 = \frac{2RT}{L}\,\frac{2x^2}{a}\,\frac{100}{mg}. \tag{7}$$

Die von dem Teilchen in der Zeit t infolge Brownscher Bewegung und unter der Wirkung der äußeren Kraft zurückgelegte Strecke S, d. h. diejenige Strecke, welche der Beobachter mißt, liegt dann innerhalb der Grenzen

$$\underline{S} = S_2 - S_1 \leqq S \leqq S_2 + S_1 = \bar{S}. \tag{8}$$

Darin wird wegen (4)

$$\begin{cases} \underline{S} = \dfrac{x-1}{x}\,\dfrac{2RT}{L}\,\dfrac{2x^2}{a}\,\dfrac{100}{mg}, \\ \bar{S} = \dfrac{x+1}{x}\,\dfrac{2RT}{L}\,\dfrac{2x^2}{a}\,\dfrac{100}{mg}. \end{cases} \tag{9}$$

Man sieht also, daß bei gegebener Masse des Teilchens durch Angabe einer bestimmten Genauigkeit a der Einengung und eines bestimmten Sicherheitsfaktors x sowohl die Zeit $2t$, die die Einengung mindestens bedarf, als auch die beiden Grenzwerte $\underline{S}$ und $\bar{S}$ für die Strecke S, über welche das Teilchen sich dabei bewegt, bestimmt sind. Je nach der Größe von $\bar{S}$ hat man nun die Apparatur zu wählen. Für kleine $\bar{S}$, also für große Partikeln, ist eine große Vergrößerung der Beobachtungsoptik, d. h. ein Mikroskop, von Vorteil (aber keine Notwendigkeit), damit die kleine Verrückung S des Teilchens mit Sicherheit festgestellt werden kann, weil andernfalls das Partikel unnötig lange, nämlich bis die Verrückung einen mit der betreffenden Optik gut sichtbaren Betrag erreicht hat, beobachtet werden muß. Für große $\bar{S}$, also für kleine Partikeln, *muß* andererseits eine kleine Vergrößerung zur Beobachtung gewählt werden, damit das Gesichtsfeld wesentlich größer als die Strecke $\bar{S}$ wird.

3. Beispiele.

§ 5. Um zu zeigen, daß bei Berücksichtigung der Brownschen Bewegung der Widerspruch zwischen den Versuchsresultaten von Ehrenhaft, Parankiewicz und dem Verf. verschwindet, betrachten wir drei typische Beispiele; zuerst das Hg-Partikel Nr. VII aus der Arbeit von Ehrenhaft.[1]) Zehn aufeinander folgende Ladungen des Teilchens verhalten sich innerhalb der aus dem Meßprotokoll ersichtlichen Einengungsgrenzen von $a = 10$ Proz. wie die kleinen ganzen Zahlen $2:3:2:1:-2:-3:-2:-1:-2:-1$. Der Teilchenradius, berechnet aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz für $f = 0$, beträgt $1{,}95 \cdot 10^{-5}$ cm, und das elektrische Elementarquantum hat für dieses Teilchen den Wert $3{,}44 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Begnügen wir uns noch mit dem bescheidenen Sicherheitsfaktor $\varkappa = 3$, so erhalten wir aus (9) mit $R = 8{,}32 \cdot 10^{7}$, $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$, $T = 291$ und mit einer Teilchendichte von 13,6

$$\delta = 1{,}7 \cdot 10^{-2}\,\text{cm} \quad \text{und} \quad \Delta = 3{,}4 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}.$$

Nun betrug die Fallstrecke bei diesen Versuchen ca. $6 \cdot 10^{-2}$ cm. Falls das Teilchen sich also bei der Ausschwebung über die Hälfte der Fallstrecke bewegte, so war nicht mehr zu befürchten, daß die Brownsche Bewegung als Fehlerquelle in Betracht kam. Ferner betrug die Zeit $2t$, die zur Ausschwebung notwendig war, 10 Minuten, es war eine Einengung unter den angegebenen Bedingungen also durchaus möglich, so daß dieser Versuch, soweit er die Ganzzahligkeit betrifft, wahrscheinlich einwandfrei ist.

§ 6. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei dem Ölpartikel Nr. 40 aus der Arbeit von Parankiewicz.[2]) Vier aufeinanderfolgende Ladungen dieses Teilchens verhalten sich innerhalb der Einengungsgrenzen von $a = 2$ Proz. wie $12:63:22:23$. Der Teilchenradius, berechnet wie oben, beträgt $3{,}93 \cdot 10^{-5}$ cm und das Elementarquantum $0{,}45 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Die Dichte des verwendeten Öls ist 0,912. Rechnen wir wieder mit $\varkappa = 3$, so erhalten wir aus (9) $\Delta = 4{,}22$ mm. Nun beträgt aber der Abstand der Kondensatorplatten in der Ehrenhaftschen Versuchsanordnung nur 2—3 mm, es war also eine Einengung auf 2 Proz. in einem solchen Kondensator

1) F. Ehrenhaft, Wien. Akad. Ber. 123. S. 140. 1914.
2) I. Parankiewicz, Wien. Akad. Ber. 126. S. 1293. 1917.

gar nicht möglich. Man hat daher allen Grund, die ganzzahligen Verhältnisse 12 : 63 : 22 : 23 zu ersetzen durch die einfacheren 1 : 5 : 2 : 2 oder 1 : 6 : 2 : 2. Dann ergibt sich für das elektrische Elementarquantum der Wert $5{,}40 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Über diese kleine Abweichung vgl. § 25.

§ 7. Als letztes typisches Beispiel wählen wir das Aluminiumpartikel Nr. 47 aus der Arbeit des Verf.[1]) Auf diesem Teilchen wurden 39 Ladungen eingeengt mit den Ganzzahligkeiten 1—8. Die Genauigkeit der Einengung betrug bei manchen Gabelungen bis zu 2 Proz. Der Radius dieses Partikels wurde zwar nicht bestimmt, er mag aber, wie sich aus der Größe von ähnlichen Teilchen, deren Fallgeschwindigkeit gemessen wurde, schätzen läßt, etwa $7 \cdot 10^{-5}$ cm gewesen sein. Wir erhalten dann aus (9) $\delta = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm. Da die Fallstrecke 1 mm betrug, so war die Versuchsanordnung für solche Gabelungen sehr geeignet, dieselben wären aber in einem Ehrenhaftschen Kondensator geradesogut ausführbar gewesen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ganzzahligkeit der Ladungen innerhalb der theoretisch zu erwartenden Beobachtungsfehler bewiesen ist.

B. Das Widerstandsgesetz.

1. Angenäherte Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes.

§ 8. Die diskutierten *relativen* Ladungsmessungen sind zwar ein hinreichender Beweis für die quantenhafte Struktur der Elektrizität, aber erst *absolute* Ladungsmessungen vermögen zu entscheiden, ob jenes Quant identisch ist mit dem Elektron. Diese Frage wird man nur dann bejahen dürfen, wenn sich zeigt, daß die Ladungen submikroskopischer Partikeln unabhängig von ihrer Größe, d. h. bis herab zu den kleinsten, noch der Messung zugänglichen Teilchen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Elektronenladung oder Vielfachen derselben übereinstimmen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, soll im folgenden nachgewiesen werden.

Zuerst müssen wir die Größe der bei der Ladungsbestimmung möglichen Fehler abschätzen. Bekanntlich geben von den der Ehrenhaftschen Meßmethode zugrunde liegenden Voraussetzungen namentlich zwei zu Zweifeln Anlaß und kommen

1) R. Bär, Ann. d. Phys. 57. S. 173. 1918.

daher als Fehlerquellen in Betracht: 1. das verwendete Widerstandsgesetz, das aus der beobachteten Geschwindigkeit die Größe der treibenden Kraft zu berechnen gestattet, wenn die Dichte der als kugelförmig vorausgesetzten Partikeln bekannt ist und 2. die Annahme, daß die Dichte der Teilchen übereinstimme mit der Dichte des Ausgangsmaterials, aus dem dieselben hergestellt wurden. Da das Widerstandsgesetz durch zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten wenigstens annähernd bekannt ist, wollen wir zuerst feststellen, wie groß die mögliche Unsicherheit ist, die hierdurch noch in die Ladungsbestimmung hineingetragen wird. Was sodann die zweite Ehrenhaftsche Annahme anbelangt, so stellt sie zwar, wie wir sehen werden, die hauptsächlichste Fehlerquelle bei den Ehrenhaftschen Ladungsmessungen dar, aber man kann sich von ihr vollkommen freimachen, wenn man, wie wir es im folgenden tun werden, die Dichte jedes einzelnen Partikels experimentell bestimmt[1]), indem man es bei zwei verschiedenen Gasdrucken fallen läßt.

§ 9. Das Widerstandsgesetz, das von allen Autoren bei Messungen nach der Ehrenhaftschen Methode verwendet wird, ist von der Form des Stokes-Cunninghamschen:

$$\text{Kraft} = \frac{6\pi\mu a v}{1 + A\, l/a} \cdot \tag{10}$$

Hierin bedeutet μ den Koeffizienten der inneren Reibung des betreffendes Gases, a den Radius des Teilchens, v dessen Geschwindigkeit, l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und A einen Zahlenfaktor, dessen numerischer Wert nach der Theorie von der Art der Zusammenstöße der Gasmoleküle mit dem Partikel abhängt. Meinungsverschiedenheiten der einzelnen Autoren zeigen sich erst, wenn es sich darum handelt, dem Faktor A einen bestimmten numerischen Wert zu erteilen. In einer früheren Arbeit[2]) habe ich die wichtigeren theoretisch

1) R. Bär, Ann. d. Phys. **59**. S. 393. 1919.

2) A. a. O. In dieser Arbeit wurde, um eine Vieldeutigkeit der Größe A durch die verschiedenen möglichen Definitionen der freien Weglänge zu vermeiden, nach dem Vorgange Millikans das Korrektionsglied der Stokesschen Formel in der Form Ba/p (p = Druck in mm Hg) geschrieben. Die Schreibweise $A\, l/a$ mit einer *bestimmten* mittleren freien Weglänge dürfte aber doch vorzuziehen sein, weil die Abhängigkeit der Größe l vom Molekulargewicht bei der anderen Schreibweise in B eingeht.

und experimentell ermittelten Werte dieses Zahlenfaktors, der nach den Ergebnissen einiger Untersuchungen konstant, nach anderen noch vom Verhältnis l/a abhängig sein soll, angegeben.

Inzwischen hat Herr Lenard im Teil III seiner großen Untersuchung „Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger“[1]), der die „Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikeln in reibenden Medien“ behandelt, die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammenstoßes zwischen dem Partikel und den umgebenden Gasmolekülen eingehend diskutiert. Es gelang ihm dabei durch umfangreiche Rechnungen, die gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln für alle Arten des Zusammenstoßes aufzustellen. Für uns von Wichtigkeit sind namentlich zwei Resultate dieser Untersuchung. Erstens zeigt die Rechnung, daß die Unsicherheit, die durch die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammenstoßes in das Widerstandsgesetz getragen wird, sich nur in kleinen Änderungen des numerischen Wertes des Faktors A geltend macht, der nach Lenard[2]) um nicht ganz 100 Proz. schwanken kann. Zweitens sieht man[3]), daß die Cunninghamsche Erweiterung der hydrodynamischen Stokesschen Formel bis zu einem so großen Wert von l/a richtig ist, daß schon die Lenardschen gaskinetischen Formeln Gültigkeit haben, so daß ein Gebiet vorhanden ist, in welchem beide Formeln gleichzeitig gelten und zu denselben Resultaten führen. Allerdings muß man in diesem gemeinsamen Gültigkeitsbereich, nämlich für Teilchen von $5-30\cdot10^{-7}$ cm Radius, noch mit einer Unsicherheit von etwa 10 Proz. rechnen[4]), aber man sieht doch, daß wenigstens angenähert das Widerstandsgesetz für alle Partikelgrößen sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten bekannt ist. Infolgedessen meint Lenard, daß die Ehrenhaftschen Subelektronen nicht durch das Nichtzutreffen des verwendeten Widerstandsgesetzes zu erklären seien.[5]) Die vorliegende Arbeit bestätigt diese Ansicht, da in dem einzigen Falle, wo wir großen Ladungsunterschreitungen begegnen werden, nämlich bei Platinteilchen (siehe §§ 26 u. 27), diese

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60.** S. 329. 1919 und **61.** S. 665. 1920.
2) Vgl. die Zusammenstellung a. a. O. **61.** S. 741.
3) Vgl. die Tab. IV, a. a. O. **61.** S. 699.
4) Vgl. die Anmerkung auf S. 702.
5) A. a. O. **60.** S. 335.

durch die ganz falsche Dichte der Partikeln und nicht durch ein falsches Widerstandsgesetz verursacht sein müssen.

§ 10. Es hat ferner Millikan[1]) als endgültiges Resultat seiner Präzisionsmessung der Elektronenladung an Ölteilchen ein neues, etwas verändertes Fallgesetz mitgeteilt, das auch wir im folgenden in etwas verallgemeinerter Form anwenden wollen, weil ihm von allen experimentellen Bestimmungen des Widerstandsgesetzes wohl die exaktesten Messungen zugrunde liegen. Der Ehrenhaftsche Einwand[2]), daß die Millikansche Methode[3]) der Aufstellung des Fallgesetzes unzulässig sei, weil sie die atomistische Struktur der Elektrizität bereits voraussetzt, wäre nur dann berechtigt, wenn die Versuche von Ehrenhaft und Parankiewicz, die das Nichtbestehen der Ganzzahligkeit beweisen sollen, richtig wären. Da dies aber, wie wir gezeigt haben, nicht der Fall ist, und da durch die Millikansche Methode lediglich der numerische Wert des Faktors A festgelegt wird, für den die Theorie nur ein bestimmtes Intervall, in welchem er zu liegen hat, vorschreibt, so muß man diese Methode, das Widerstandsgesetz zu eruieren, so lange als die beste ansehen, als Versuche, nach Art der Knudsen-Weberschen[4]) nicht mit derselben Präzision und für Kugeln aus verschiedenen Materialien und in verschiedenen Gasen durchgeführt sein werden.[5])

Schließlich muß noch erwähnt werden, daß Zerner[6]) durch Verbesserung der ursprünglichen Cunninghamschen Rechnung andere Werte für die Konstante A erhalten hat.

§ 11. Um nachher abschätzen zu können, in welchem Maße die mangelhafte Kenntnis der Konstanten A die Ladungsbestimmungen unsicher macht, geben wir in der folgenden Tab. 1 zuerst eine Zusammenstellung aller A-Werte, die von den verschiedenen Autoren gefunden wurden. Eine solche Zusammenstellung ist schon deswegen nützlich, weil die einzelnen A-Werte untereinander erst vergleichbar sind, wenn sie auf dieselbe Definition der mittleren freien Weglänge um-

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. **15**. S. 544. 1920.
2) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**. S. 12ff. 1918.
3) Vgl. z. B. R. A. Millikan, Phys. Rev. **2**. S. 118ff. 1913.
4) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**. S. 981. 1911.
5) Über solche Versuche hofft der Verf. bald berichten zu können.
6) F. Zerner, Phys. Zeitschr. **20**. S. 546. 1919.

gerechnet werden. Wir benutzen im folgenden als freie Weglänge die durch $\mu = 0{,}3502\, n m \bar{c} l$ definierte, auf welche alle Messungen, soweit sie sich nicht schon darauf beziehen, umgerechnet wurden.

Tabelle 1.

Autor	Versuchsmaterial	A-Wert	Literaturangabe
E. Cunningham	theoretisch	0,857 – 1,71	Proc Roy. Soc. A. 83. S. 357. 1910
M. Knudsen und S. Weber	Glaskugel in Luft	$0{,}772 + 0{,}40 \cdot e^{-1{,}633\, a/l}$	Ann. d. Phys. 36. S. 981. 1911
L. W. McKeehan	Wachsteilchen in Luft	1,05	Phys. Zeitschr. 12. S. 707. 1911
J. Y. Lee	Schellackteilchen in Luft	1,07	Phys. Rev. 4. S. 420. 1914
R. A. Millikan, W. H. Barber und G. Ishida	Ölteilchen in Wasserstoff	0,820	Phys. Rev. 5. S. 334. 1915
A. Schidlof und Murzinowska	Ölteilchen in Luft	0,882	Arch. d. Gen. 40. Nov./Dez. 1915
A. Schidlof und A. Karpowicz	Hg-Teilchen in Luft	0,882	Arch. d Gen. 41. Febr. 1916
O. W. Silvey	Hg-Teilchen in Luft	0,886 u. 1,03	Phys. Rev. 7. S. 87. 1916
A. Targonski	Hg-Teilchen in Luft	0,878	Arch. d. Gen. 41. März, April, Mai 1916
J. B. Derieux	Hg-Teilchen in Luft	0,695	Phys. Rev. 11. S. 203. 1918
F. Zerner	theoretisch	1,40 – 1,58	Phys. Zeitschr. 20. S. 546. 1919
P. Lenard	theoretisch	0,948 – 1,58	Ann. d. Phys. 60. S. 329. 1919; 61. S. 665. 1920
R. A. Millikan[1])	Ölteilchen in Luft	$0{,}864 + 0{,}29 \cdot e^{-1{,}25\, a/l}$	Phys. Rev. 15. S. 544. 1920
L. J. Lassalle	Ölteilchen in CO_2	0,825	Phys. Rev. 18. S. 98 1921

Man ersieht aus der Tabelle, daß alle diese durch teilweise ganz verschiedene Methoden ermittelten A-Werte in dem kleinen Intervall $\underline{A} = 0{,}695$ bis $\bar{A} = 1{,}71$ liegen.

Herr Ehrenhaft verwendet als mittlere freie Weglänge des Stickstoffs den Wert $l = 10{,}11 \cdot 10^{-6}$ cm. Nach der hier benutzten Definitionsgleichung beträgt für Stickstoff von 20° bei 760 mm Hg und unter der Voraussetzung von $\mu = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$ $l = 9{,}17 \cdot 10^{-6}$ cm. Infolgedessen werden die von Ehrenhaft seiner Ladungsmessung zugrunde gelegten

1) Wir führen von diesen A-Bestimmungen, deren erste Millikan im Jahre 1913 durchgeführt hat, hier nur die neueste und exakteste an.

Werte von A (nämlich 0,815 und 1,63) in der hier benutzten Schreibweise 0,903 und 1,81, während die Cunninghamschen A-Werte, die Ehrenhaft eigentlich zu verwenden beabsichtigte, 0,857 und 1,71 betragen. Dieser Irrtum beruht darauf, daß Ehrenhaft nicht die von Cunningham benutzte Definition der freien Weglänge ($k = 1/3$) verwendet.[1])

§ 12. Indem wir vorerst die Frage offen lassen, ob die Größe A noch vom Verhältnis l/a abhängig ist, wie dies die beiden zuverlässigsten in der Tabelle angeführten experimentellen Untersuchungen, nämlich die von M. Knudsen und S. Weber und von Millikan anzeigen, setzen wir das Widerstandsgesetz in der Form (10) mit A als Konstante voraus und fragen, wie weit die Ladungsbestimmung durch die Unkenntnis des genauen Wertes von A bei unseren Messungen beeinflußt wird. Hat das Partikel die Fallgeschwindigkeit v_f und im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ die Steiggeschwindigkeit v_s, so ist

$$(11) \qquad mgB = v_f, \qquad (e\mathfrak{E} - mg)B = v_s,$$

also

$$(12) \qquad e\mathfrak{E} = mg\left(\frac{v_s}{v_f} + 1\right),$$

d. h. die Ladungsbestimmung ist im gleichen Maße unsicher wie die Massenbestimmung. Diese letztere führen wir im folgenden wieder so aus, daß wir dasselbe Partikel bei zwei verschiedenen Gasdrucken fallen lassen, um auf diese Weise seine Dichte experimentell festzustellen. Schreiben wir das Fallgesetz (10) in § 9 in der Form

$$(13) \qquad v = \alpha + \beta l,$$

so ist, wenn man als Kraft das Gewicht $\frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g$ (σ = Dichte des Teilchens) einsetzt,

$$(14) \qquad \alpha = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu} a^2, \qquad \beta = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu} a A.$$

Andererseits ergeben sich für die Konstanten α und β, wenn das Partikel bei den freien Weglängen l_1 und l_2 die Fallgeschwindigkeiten v_1 und v_2 hatte, experimentell die Ausdrücke

$$(15) \qquad \alpha = \frac{v_1 l_2 - v_2 l_1}{l_2 - l_1}, \qquad \beta = \frac{v_2 - v_1}{l_2 - l_1}.$$

---

1) Diesen Hinweis verdanke ich einer freundlichen mündlichen Mitteilung des Herrn J. Weyssenhoff in Wilno.

Für das Gewicht des Teilchens erhalten wir nun aus (14)

$$mg = \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu A \cdot \frac{a^2}{\beta}, \tag{16}$$

d. h. die Masse und damit auch die Ladung des Partikels ist proportional der Größe der Konstanten A, also auch in demselben Maße unsicher wie letztere.

2. Zunahme von A mit wachsendem l/a.

§ 13. Wir wollen jetzt zeigen, daß auch unsere eigenen Versuche beweisen, daß der Faktor A im Widerstandsgesetz keine Konstante sein kann, sondern mit wachsendem l/a zunehmen muß. In der Tat geht dies aus den Resultaten der Arbeit hervor, die Herr Luchsinger und ich[1]) kürzlich veröffentlicht haben und in welcher wir durch Ladungsmessungen an Selenteilchen nachweisen konnten, daß man nach der Ehrenhaftschen Methode so lange richtige Werte für die Elektronenladung erhält, als ihre Voraussetzungen über die Dichte der Teilchen und über das Widerstandsgesetz richtig sind. Diese Prüfung geschah in der Weise, daß wir die Größe β^2/a aus Fallversuchen an demselben Partikel bei verschiedenen Gasdrucken bestimmten und diesen Wert verglichen mit demjenigen, den β^2/a haben muß, wenn die Ehrenhaftschen Voraussetzungen zutreffen. Den letzteren Wert findet man aus (14) zu

$$\frac{\beta^2}{a} = \frac{2}{9}\frac{g}{\mu}\sigma A^2. \tag{17}$$

Unsere Versuche ergaben nun für größere Teilchen ($2-4\cdot10^{-5}$ cm Radius) angenäherte Übereinstimmung des theoretischen Wertes (17) von β^2/a mit dem experimentell ermittelten und gleichzeitig angenäherte Übereinstimmung der Ladung des Teilchens mit der Elektronenladung. Mit abnehmendem Teilchenradius wurde aber β^2/a immer größer, um bei den kleinsten Teilchen bis auf das etwa 10fache des theoretischen Betrages anzusteigen.

Dieses Größerwerden von β^2/a mit abnehmendem Partikelradius erklärt sich nun in einfachster Weise, wenn man annimmt, daß $A = A_1 + A_2 e^{-A_3 a/l}$ ist. Dann ist der Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und freier Weglänge kein linearer mehr wie in (13), sondern von der Form, wie ihn die

1) R. Bär und F. Luchsinger, Phys. Zeitschr. 22. S. 225. 1921.

Kurve C in Fig. 1 darstellt. Bestimmt man aus dieser Kurve die Konstanten a und β, indem man die lineare Beziehung (13) als erste Näherung an die Kurve für kleine l/a auffaßt, d. h. indem man als Gerade (13) die Tangente an die Kurve im Punkte P_0 wählt, so erhält man die gesuchten Werte a und β

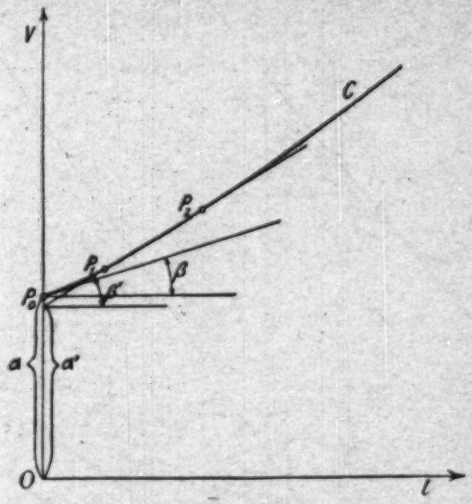


Fig. 1.

und hieraus den richtigen Wert $(\beta^2/a)_0$. Bestimmt man aber die Konstanten dadurch, daß man die lineare Beziehung (13) als durchaus und nicht nur als in erster Näherung gültig voraussetzt, d. h. indem man die Gerade (13) durch die Punkte P_1 und P_2, in denen die Fallgeschwindigkeit gemessen wurde, legt und a und β aus den nun nicht mehr genau richtigen Gleichungen (15) entnimmt, so erhält man die falschen Werte $a' < a$ und $\beta' > \beta$, also erst recht

$$\frac{\beta'^2}{a'} > \left(\frac{\beta^2}{a}\right)_0 .$$

§ 14. Daß der Zusammenhang zwischen v und l kein linearer ist, und welche Beziehung an die Stelle der linearen zu treten hat, muß sich natürlich auch direkt experimentell dadurch feststellen lassen, daß man die Fallgeschwindigkeit desselben Partikels bei möglichst vielen verschiedenen Gasdrucken mißt. Um zu zeigen, wie groß die Abweichung von der Linearität ist, die man etwa erwarten darf, ist in Fig. 2 der Zusammenhang zwischen v und l auf Grund des Millikanschen Fallgesetzes

$$(18)\quad \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v\left\{1 + \left(0{,}864 + 0{,}29\, e^{-1{,}25\, a/l}\right)\frac{l}{a}\right\}^{-1}$$

für eine Anzahl Teilchenradien dargestellt. In der Figur ist als Abszisse die freie Weglänge und als Ordinate — damit die

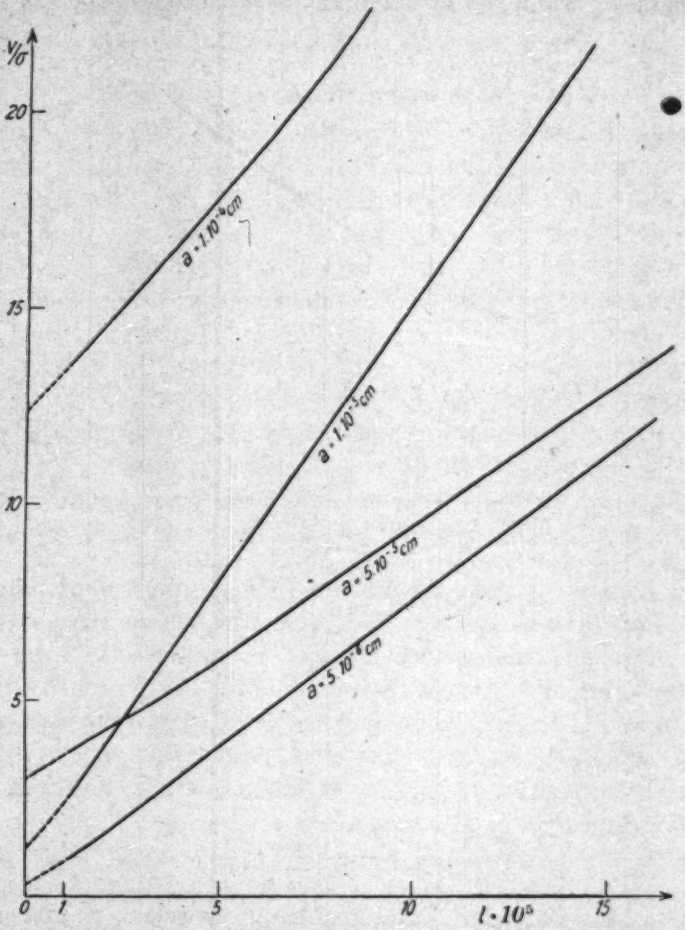


Fig. 2.

Kurven für jede Teilchendichte gültig bleiben — v/σ aufgetragen.[1]) Da bei denjenigen bisher angestellten Versuchen, bei denen dasselbe Teilchen bei mehreren Gasdrucken beobachtet wurde,

1) Für die Teilchenradien $5\cdot10^{-6}$ cm und $1\cdot10^{-5}$ cm ist 1 pars der Ordinate $= 1\cdot10^{-4}$ cm/sec, für $5\cdot10^{-5}$ cm und $1\cdot10^{-4}$ cm ist er $= 1\cdot10^{-3}$ cm/sec.

nie Drucke erreicht werden konnten, die größer als eine Atmosphäre waren, so blieb die freie Weglänge immer größer als etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm; daher sind die Teile der Kurven zwischen $l = 0 - 1 \cdot 10^{-5}$ cm, die experimentell nicht geprüft wurden, punktiert. Man ersieht aus der Figur, daß der gekrümmte

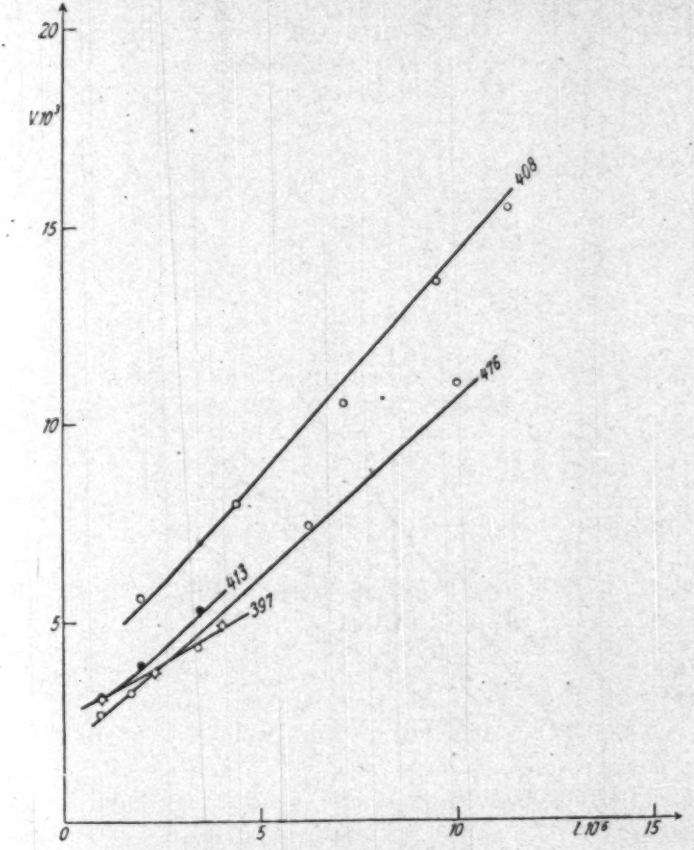


Fig. 3.

Teil der Kurve bei Teilchen mit einem Radius, der kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ cm ist, gerade in das nicht mehr untersuchte Gebiet der hohen Gasdrucke fällt, und daß für Teilchen mit einem Radius größer als $1 \cdot 10^{-4}$ cm die Abweichung von der Linearität erst bei so kleinen Drucken liegt, daß die Beobachtung mit Schwierigkeiten verknüpft wäre.

Für die dazwischen liegenden Partikelradien ist die Krümmung zwar auch nur klein, aber die Beobachtung derselben

ist möglich, wenn nur das Druckgebiet, in dem gemessen wird, groß genug gewählt wird. In der Tat zeigen von den Kurven, die ich früher[1]) bei Versuchen mit Platin-, Gold- und Silberteilchen dieser Größenordnung erhalten hatte, diejenigen,

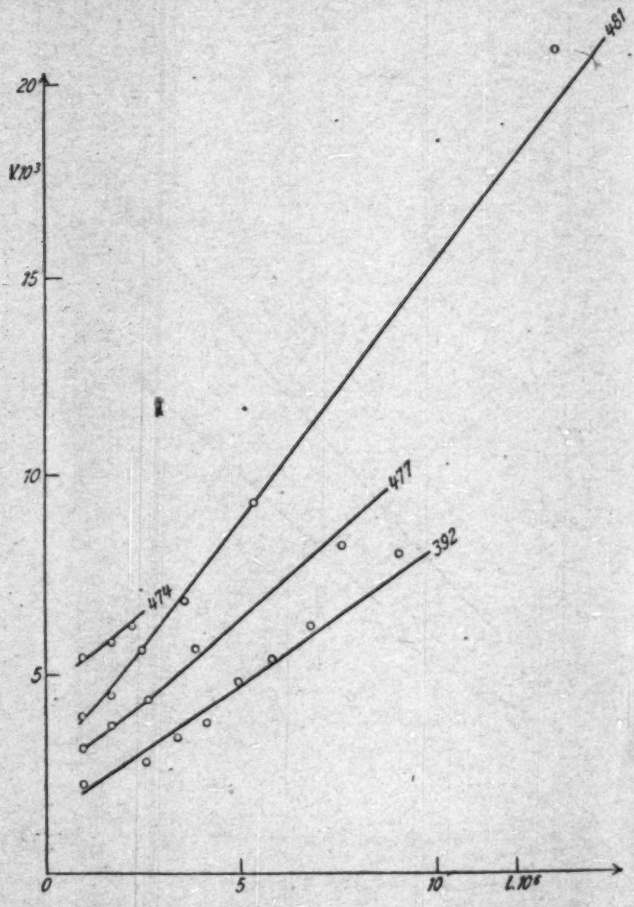


Fig. 4.

welche sich über das ganze der Beobachtung zugängliche Druckintervall erstrecken, diese Krümmung recht deutlich. Dagegen zeigen die Fallkurven der Aluminiumteilchen, die etwas größer sind, schon keine Krümmung mehr. Da aber an den damals untersuchten Partikeln keine Ladungsmessungen vor-

1) R. Bär, Ann. d. Phys. 59. S. 393. 1919.

genommen worden waren, so geben wir in Figg. 3[1]) und 4 noch für einige Selenteilchen die Fallkurven wieder. Die durch die beobachteten Punkte gelegte Kurve ist die aus dem Millikanschen Fallgesetz (18) folgende, wenn für den Radius a' und die Dichte σ' die in der Tab. 2 angegebenen Werte ver-

Tabelle 2.

Nr.	$a' \cdot 10^5$ cm	σ'
392	2,65	1,84
397	4,52	1,05
408	1,94	4,12
413	2,72	2,53
474	5,85	1,13
476	2,45	4,09
477	3,27	1,89
481	2,61	3,53

wendet werden. Von diesen wurde der Radius a auf graphischem Wege aus der transzendenten Gleichung

$$(19)\qquad \begin{aligned} &v_1 \left\{1 + \left(0{,}864 + 0{,}29 \cdot e^{-1{,}25\, a'/l_1}\right) \frac{l_1}{a'}\right\}^{-1} \\ &\quad = v_2 \left\{1 + \left(0{,}864 + 0{,}29 \cdot e^{-1{,}25\, a'/l_2}\right) \frac{l_2}{a'}\right\}^{-1} \end{aligned}$$

ermittelt; die Dichte berechnet sich hierauf aus

$$(20)\qquad \sigma' = \frac{9}{2} \frac{\mu v_0}{a'^2 g},$$

wobei v_0 die Fallgeschwindigkeit für $l = 0$, d. h. die Strecke OP_0 in Fig. 1 (daselbst mit a bezeichnet) bedeutet. Man sieht, daß die Kurve jeweils die Beobachtungen ziemlich gut wiedergibt, jedenfalls sind keine systematischen Abweichungen vorhanden, die auf ein Versagen des Widerstandsgesetzes schließen lassen.

3. Formulierung eines Fallgesetzes.

§ 15. Das Millikansche Widerstandsgesetz ist aus Versuchen mit in Luft bewegten Ölteilchen entstanden, und nur der Erfolg konnte lehren, ob dasselbe Fallgesetz mit denselben

1) Damit die Kurven der einzelnen Teilchen nicht zu nahe aufeinander fallen, wurde für Nr. 408 ein doppelt so großer Maßstab wie für die übrigen Partikeln gewählt.

numerischen Koeffizienten auch bei Fallversuchen mit Selenpartikeln in Stickstoff gültig ist. Eine gute Wiedergabe der Beobachtungsergebnisse durch die Kurven ist hierfür noch kein Beweis, da jedes allgemeinere Widerstandsgesetz der Form

$$(21)\quad \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v \left\{1 + \lambda\left(0{,}864 + 0{,}29\, e^{-1{,}25\frac{1}{\lambda}\frac{a}{l}}\right)\frac{l}{a}\right\}^{-1},$$

worin λ ein willkürlicher Parameter ist, mit $a = \lambda a'$ und entsprechender Wahl von σ dieselben Kurven ergeben würde, wie das spezielle Fallgesetz (18). Einen Hinweis dafür, daß dieselben numerischen Koeffizienten wie in (18) auch in unserem Falle Geltung haben, hätte man nur dann gehabt, wenn sich mit diesem Fallgesetz für alle unsere Selenteilchen die richtige Dichte des kompakten Selens ergeben hätte. Da dies nicht der Fall ist, haben wir keinen Grund, das Widerstandsgesetz (18) jedem allgemeinern der Form (21) vorzuziehen. Wahrscheinlich ist sogar dieses verallgemeinerte Gesetz noch zu speziell und sicher etwas willkürlich gewählt, da infolge des großen Schwankens der Dichte von Teilchen zu Teilchen kein Grund vorhanden ist, daß die numerischen Werte der Koeffizienten im Widerstandsgesetz sich von einem Teilchen zum anderen alle im gleichen Maße ändern. Die Annahme der Gültigkeit des Fallgesetzes (21) findet aber, trotz der Willkür, die ihm noch anhaftet, einerseits eine Rechtfertigung darin, daß es uns bei Zugrundelegung dieses Gesetzes im folgenden gelingen wird, eine auffällige Konstanz des Parameters λ für alle Selenteilchen nachzuweisen. Andererseits ist die spezielle Form des Gesetzes für das Ziel dieser Arbeit überhaupt ohne Belang, da unser Hauptresultat — daß sich sogar an einem Teilchenmaterial, das weder in bezug auf Gestalt noch auf Dichte nur einigermaßen homogen ist, noch Ladungsmessungen anstellen lassen, die nicht die geringste Andeutung für das Vorhandensein von Subelektronen liefern — davon ganz unabhängig ist und sich z. B. aus dem Knudsen-Weberschen oder dem Stokes-Cunninghamschen Fallgesetz ebenso ergibt.[1])

1) Siehe weiter unten die Messungen an Platinteilchen (Tab. 8), wo der Ladungsberechnung das Stokes-Cunninghamsche Gesetz zugrunde gelegt wird und sich ebenfalls keine nennenswerten Ladungsunterschreitungen ergeben.

§ 16. Wir legen unseren Ladungsmessungen also das verallgemeinerte Millikansche Fallgesetz (21) zugrunde. Die darin vorkommende willkürliche Konstante λ entspricht der willkürlichen Konstanten A des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes. Für diese letztere hatten wir aus der Tab. 1 die Grenzen 0,695—1,71 als mögliches Intervall ermittelt. Damit der Koeffizient von l/a auch in unserem Falle in diesen Grenzen liegt, muß λ in dem kleineren Intervall

$$0{,}804 \leqq \lambda \leqq 1{,}49 \tag{22}$$

liegen. Statt des in Tab. 2 stehenden Radius a' erhält man jetzt den Radius $a = \lambda a'$ mit den aus (22) folgenden Grenzwerten $\underline{a}$ und $\bar{a}$. Aus (20) erhält man für die Dichte $\sigma = \frac{1}{\lambda^2}\sigma'$ mit den Grenzwerten $\underline{\sigma}$ und $\bar{\sigma}$. Die Partikelmasse m wird also ebenfalls λ mal größer, als sich aus der Tab. 2 ergeben würde. Dasselbe gilt daher für die Ladung, für die wir aus (22) die Grenzen $\underline{e}$ und $\bar{e}$ erhalten.

Daß es nicht von vornherein gelingt, ein Fallgesetz aufzustellen, das mit denselben numerischen Koeffizienten für alle Partikeln gültig ist, hat seinen Grund in der bei Selen von Teilchen zu Teilchen variierenden Dichte. Die Bestimmung eines solchen Widerstandsgesetzes aus Fallversuchen bei verschiedenen Gasdrucken dürfte nur möglich sein bei absolut kugelförmigen Teilchen von gleicher Dichte, also wohl nur bei durch Zerstäubung oder Verdampfung erzeugten Öl- und Quecksilberpartikeln. Diese beiden Teilchenarten haben aber nie eine zeitlich vollkommen konstante Masse, welche gerade für solche Versuche wegen der langen Dauer, die die Beobachtung jedes einzelnen Teilchens in Anspruch nimmt, ein unbedingtes Erfordernis ist.[1])

C. Absolute Ladungsmessungen.

1. Bemerkungen zur Versuchsanordnung.

§ 17. Wir wollen nur einige wesentlichere Details der benutzten Versuchsanordnung hervorheben. Alle früheren Versuche des Verf.s waren in einem Millikanschen Konden-

1) Wie sehr gerade durch Verdampfung erzeugte Hg-Partikeln bei solchen Experimenten ihre Masse ändern, ersieht man aus den Versuchen von Derieux (Phys. Rev. 11. S. 203. 1918), wo einige Teilchen infolge ihrer raschen Verdampfung beim kleineren Gasdruck eine kleinere Fallgeschwindigkeit haben als beim größeren.

sator ausgeführt worden, in dem die kleineren der von Ehrenhaft und seinen Schülern beobachteten Partikeln nicht sichtbar gemacht werden können. Um nun Ladungsmessungen nach unserer Methode an ebenso kleinen Partikeln durchzuführen, war es notwendig, im Prinzipe zur Ehrenhaftschen Versuchsanordnung, insbesondere zur mikroskopischen Beobachtung der Teilchen überzugehen. Dies bedingte die Verwendung eines im Vergleich zum Millikanschen viel kleineren Kondensators.

Nun machen sich aber einige Fehlerquellen bei der Ladungsmessung um so stärker bemerkbar, je kleiner der benutzte Kondensator ist. Erstens wird die Herstellung eines homogenen elektrischen Feldes immer schwieriger. Bei dem von uns früher verwendeten Kondensator betrug das für die Homogenität maßgebende Verhältnis vom Durchmesser der Kondensatorplatten zu ihrem gegenseitigen Abstand 10 : 1 (Durchmesser 120 mm, Abstand 12 mm). Um ein ebenso günstiges Verhältnis beim Ehrenhaftschen Kondensator, dessen Plattendurchmesser 9 mm beträgt, zu erzielen, müßte man einen Plattenabstand von nur 0,9 mm haben, wobei immer noch nicht berücksichtigt ist, daß die stets auf den Platten vorhandenen, die Homogenität des Feldes störenden Staubteilchen sich nicht im selben Verhältnis verkleinern lassen. Außerdem würde die Durchführung des beleuchtenden Lichtstrahls, der die Kondensatorplatten nicht streifen darf, bei solch geringem Plattenabstand Schwierigkeiten bereiten. Man muß also auf das günstige Verhältnis von 10 : 1 verzichten, wenn man auch nicht gerade ein Verhältnis von beinahe 2 : 1, wie es Ehrenhaft[1]) gelegentlich anwendet, wählen wird.

Zweitens könnte der beleuchtende Strahlenkegel, in dem in der Ehrenhaftschen Anordnung eine bis zu 4000 mal größere Energiedichte vorhanden ist, als sie die Sonnenstrahlung auf der Erde hat[2]), sowohl störende Luftströmungen in der Beobachtungskammer als auch namentlich eine Verdampfung der Teilchen hervorrufen.

Drittens endlich macht die verstärkte Sichtbarkeit der Brownschen Bewegung in Verbindung mit der Kleinheit des Gesichtsfeldes die Beobachtung viel schwieriger.

---

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**. S. 1. 1918.
2) A. a. O. S. 123.

§ 18. Damit nun alle diese der exakten Messung hinderlichen Umstände, deren Einfluß von vornherein schwer abzuschätzen war, noch nicht in voller Stärke auftreten, wurde ein Kondensator (Fig. 5) benutzt, der ungefähr doppelt so

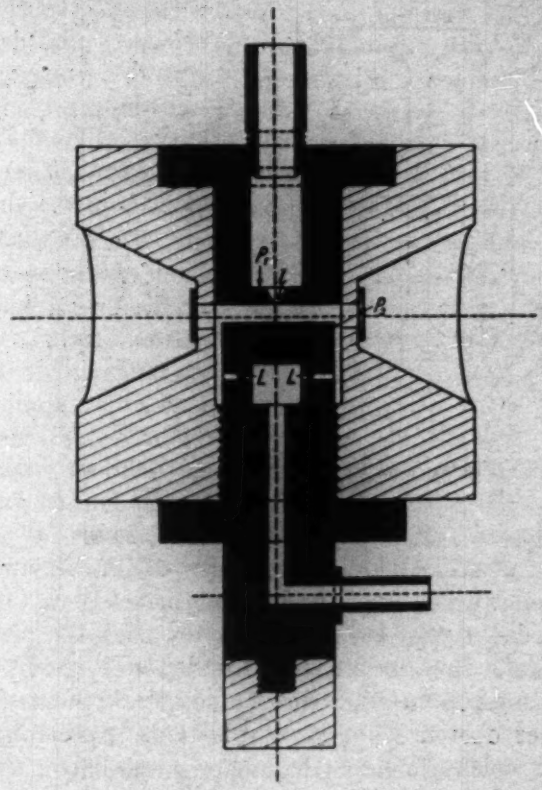


Fig. 5.

groß ist wie der Ehrenhaftsche. Von den beiden Kondensatorplatten P_1 und P_2 aus Messing hatte die untere einen Durchmesser von 15 mm und die obere einen solchen von 16 mm, so daß bei einem Plattenabstand von 3,1 mm das Verhältnis von Durchmesser zu Abstand noch immer 5 : 1 betrug. Das Einströmenlassen und das Auspumpen des Gases (Stickstoff) geschah durch zehn Löcher L von je 1 mm Durchmesser im Zylindermantel der unteren Kondensatorplatte und durch ein 0,2 mm weites Loch l in der Mitte der oberen Platte. Durch das in der Fig. 6 dargestellte System von Glasröhren

und -hähnen, gelang es mühelos, erstens zu Beginn eines Versuches eine Anzahl Teilchen in die Beobachtungskammer zu bringen, zweitens das Gas ein- und auszulassen und dabei doch das zu beobachtende Teilchen im Gesichtsfeld zu behalten, und drittens bei Ausschwebungen und Geschwindigkeitsmessungen eine vollkommene Strömungsfreiheit im Kondensator zu erreichen.

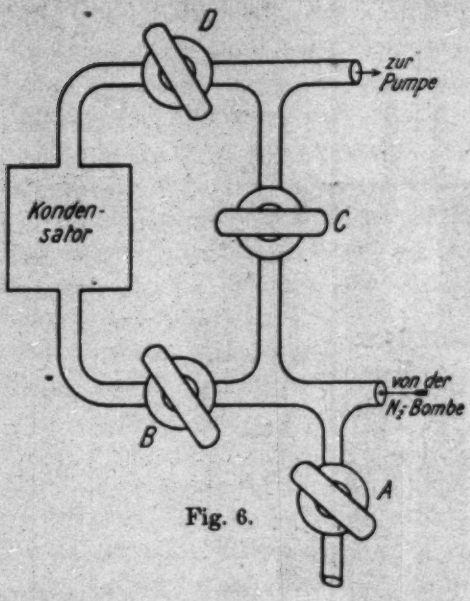


Fig. 6.

Um Partikeln in den Kondensator zu bringen, wurde zuerst im Kondensator und im Röhrensystem ein kleiner Unterdruck hergestellt, dann der Hahn *C* geschlossen, *B* und *D* geöffnet und hierauf durch Öffnen von *A* die außerhalb *A* erzeugten Teilchen in den Kondensator gesaugt. Beim Auspumpen oder Gaseinlassen wurden *B*, *C* und *D* geöffnet. Dann strömte der Hauptteil des Gases durch den weiten Hahn *C*, so daß der im Verhältnis zu dem kleinen Kondensator große Gasinhalt der Zuleitungsröhren und des Manometers nicht das kleine Loch in der oberen Kondensatorplatte zu passieren brauchte, wo er eine solch starke Strömung erzeugt hätte, daß das im Gas suspendierte Teilchen davon mitgerissen worden wäre. Wurde nun beim Auspumpen durch leichtes Schließen von *B* der nach unten fließende Gasstrom etwas abgedrosselt, so strömte um so mehr Gas durch *D* aus dem Kondensator und erzeugte eine schwache, zum Loch *l* in der oberen Platte gerichtete Strömung im Kondensator, die auf das Teilchen zentrierend wirkte und deren Stärke durch Drehen des Hahnes *B* passend reguliert werden konnte. Umgekehrt wurde beim Einströmen des Gases durch leichtes Schließen von *D* der durch diesen Hahn in den Kondensator gelangende Gasstrom etwas abgedrosselt und dadurch der durch *B* fließende Strom verstärkt, was wieder eine durch das Loch *l* nach oben gerichtete

Strömung zur Folge hatte, deren Stärke durch Drehen von D passend reguliert wurde.

Bei Schwebungsversuchen endlich oder bei Geschwindigkeitsmessungen blieben alle drei Hähne B, C und D weit geöffnet. Dann glichen sich die durch etwaige Temperaturänderungen hervorgerufenen Unterschiede zwischen dem Gasdruck im Kondensator und im Röhrensystem durch die zehn Öffnungen in der unteren Platte aus, und der Beobachtungsraum blieb auch in der Nähe des kleinen Loches in der oberen Platte vollkommen strömungsfrei. Ferner konnten sich Druckunterschiede, die durch Temperaturschwankungen in dem mehrere Meter langen Röhrensystem verursacht wurden, durch das Verbindungsrohr mit dem weiten Hahn C ausgleichen, während es — bevor dieses Rohrstück angebracht war — auch durch Umwickeln aller Röhren mit isolierender Watte nicht gelingen wollte, die Strömungen durch das Loch l zum Verschwinden zu bringen.

Die Beobachtung geschah durch ein Mikroskop mit Zeißobjektiv a_3 und einem Okular mit elektrisch beleuchtetem Okularraster von Winkel. Die Linearvergrößerung dieser Kombination war etwa 45 fach. Die zur Trocknung des Stickstoffs verwendeten Maßnahmen sowie die elektrische Schaltung wurden früher beschrieben.[1])

§ 19. Bei den kleinern Teilchen, bei denen die Fallbewegung für kürzere Zeit oft durch die Brownsche Bewegung vollständig überdeckt wurde, wurden Masse m und Ladung e durch Fallen- und Steigenlassen in einem elektrischen Feld der Stärke $-\mathfrak{E}'$ bzw. $+\mathfrak{E}'$ gemessen. Dann wird

$$(e\,\mathfrak{E}'+mg)\,B=v_f' \quad \text{und} \quad (e\,\mathfrak{E}'-mg)\,B=v_s',$$

wo B die Beweglichkeit des Partikels bedeutet. Hieraus folgt

$$(23) \qquad mg=\frac{1}{B}\,\frac{v_f'-v_s'}{2} \quad \text{und} \quad e\,\mathfrak{E}'=\frac{1}{B}\,\frac{v_f'+v_s'}{2}.$$

Also wird die Geschwindigkeit v_f des freien Falles

$$(24) \qquad v_f=\frac{v_f'-v_s'}{2}$$

und das Haltepotential $\mathfrak{E}$, d. h. diejenige Spannung, bei der das Teilchen gerade schwebt,

$$(25) \qquad \mathfrak{E}=\frac{v_f'-v_s'}{v_f'+v_s'}\,\mathfrak{E}'.$$

1) R. Bär und F. Luchsinger, Phys. Zeitschr. **22**. S. 225. 1921.

Diese Methode der Bestimmung von Masse und Ladung hat den Vorteil, daß in der gleichen Zeit eine größere Anzahl Messungen der Fall- und Steigzeiten ausgeführt und dadurch eine größere Meßgenauigkeit erzielt werden kann. In der Tat nimmt man an, daß die Schwankungsquadrate Δ_i^2 der Fall- und Steigzeiten einzig durch die Brownsche Bewegung des Teilchens hervorgerufen werden, so ist im Mittel $\Delta_i^2 = \delta^2 t$, wo δ^2 das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat des Teilchens und t die Zeitdauer einer Messung bedeutet. Also wird

$$S = \sum_1^n \Delta_i^2 = \delta^2 \cdot n t = \delta^2 T,$$

wo T die gesamte auf die Messung aller Fallzeiten verwendete Zeit darstellt. Andererseits ist, wenn man mit l die Länge der Fallstrecke bezeichnet wird, $l = v_f t = v_f \frac{T}{n}$. Also wird der mittlere Fehler einer Messung

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{n-1}} \quad \text{angenähert} = \sqrt{\frac{\delta^2 \cdot l}{v_f}},$$

d. h. umgekehrt proportional der Wurzel aus der dem Teilchen erteilten Geschwindigkeit. Natürlich darf man die Geschwindigkeit nur soweit steigern, daß die der Geschwindigkeit proportionalen Stoppfehler nicht vergleichbar werden mit den Schwankungen der Fallzeiten infolge der Brownschen Bewegung, und aus demselben Grunde ist dieses Verfahren bei den größeren Teilchen unzulässig.

Bei allen Ladungsmessungen ist die wiederholte Prüfung der Konstanz der Teilchenmasse bzw. von e/m eine Notwendigkeit. Sie wurde bei den vorliegenden Versuchen durchgeführt, indem das Verhältnis

$$\frac{e\mathfrak{E}'}{mg} = \frac{v_f' + v_s'}{v_f' - v_s'}$$

bei jedem Gasdruck berechnet wurde. Alle Messungen, bei denen diese Größe nicht hinreichend konstant war (was zeigte, daß entweder die Partikelmasse nicht konstant geblieben, oder daß die Anzahl der gemessenen Fall- und Steigzeiten nicht hinreichend groß war), wurden beiseite gelassen.

2. Ladungsmessungen an Selenteilchen.

§ 20. Die Selenteilchen, an denen die folgenden Ladungsmessungen ausgeführt wurden, wurden erzeugt, indem schwarzes amorphes Selen[1]) von der Dichte 4,26 in getrocknetem Stickstoff verdampft wurde. Die Partikeln, die von Hause aus ungeladen waren, erhielten ihre elektrische Ladung durch Ionisation des Stickstoffs mit Hilfe eines radioaktiven Präparates. In der folgenden Tab. 3 geben wir zuerst die Resultate der Ladungsbestimmung an den in Tab. 2 aufgeführten Teilchen, bei denen die Fallzeiten bei mehreren Gasdrucken gemessen wurden, wieder. Die Bezeichnungen sind die in § 16 angewendeten.

Tabelle 3.

Nr.	$q \cdot 10^5$	ϱ	$\bar{a} \cdot 10^5$	$\bar{\sigma}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$	$\bar{e} \cdot 10^{10}$
392†	2,13	2,84	3,95	1,26	5,45	10,1
397	3,64	1,62	6,74	0,47	—	—
408	1,44	7,10	2,67	2,07	3,15	5,84
413†	2,19	3,92	4,05	1,14	6,26	11,6
474	4,70	1,75	8,71	0,51	12,6	23,4
476	1,97	6,32	3,65	1,84	20,1	37,4
477	2,63	2,92	4,87	0,85	3,22	5,96
481	2,10	5,47	3,89	1,59	3,17	5,87

Es zeigt sich schon aus diesen wenigen Beobachtungen, daß die Ladung des Elektrons, nämlich $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. oder ein kleines Vielfaches davon mit allen Messungen verträglich ist, da insbesondere bei den kleinen Ladungen, bei denen auch das Intervall, in dem die Ladung liegen muß, klein ist, es doch den Wert der Elektronenladung im Innern enthält.

In der folgenden Tab. 4 sind nun die Resultate der übrigen Ladungsmessungen an Selenteilchen zusammengestellt. v_1 und v_2 sind die bei den Gasdrucken p_1 und p_2 entweder direkt gemessenen oder aus (24) berechneten Fallgeschwindigkeiten. $\mathfrak{E}$ ist die aus (25) ermittelte Schwebespannung. Die Drucke sind in mm Hg angegeben, alle übrigen Größen in CGS-Einheiten.

1) Die Dichte des Selens beträgt je nach der Modifikation 4,26 bis 4.8. Die von uns verwendete Modifikation hat die Dichte 4,26; das von Ehrenhaft benutzte rote amorphe Selenpulver ist von derselben Modifikation und nur im Verteilungszustand und in der Farbe von dem schwarzen amorphen Selen verschieden, in welches es übrigens beim Erwärmen übergeht.

Tabelle 4.

Nr.	p_1	$v_1 \cdot 10^3$	p_2	$v_2 \cdot 10^3$	$\mathfrak{E} \cdot 10^1$	$\varrho \cdot 10^5$	$,\varrho$	$\bar{a} \cdot 10^{15}$	$\bar{\sigma}$	$\underline{\varrho} \cdot 10^{10}$	$\bar{\varrho} \cdot 10^{10}$
468†	720	1,09	426	1,38	6,87	1,46	2,72	2,71	0,79	5,08	9,42
469	721	0,762	410	1,08	5,42	0,97	3,91	1,79	1,14	2,65	4,92
470	727	1,52	403	2,02	13,4	1,32	4,66	2,44	1,36	3,27	6,06
471	727	0,869	426	1,15	7,75	1,14	3,28	2,12	0,96	3,42	6,33
472	723	1,26	414	1,66	14,2	1,27	4,11	2,36	1,20	2,45	4,53
473	733	1,46	423	2,00	7,14	0,90	8,09	1,68	2,36	3,38	6,26
475†	726	4,37	379	5,67	43,1	1,91	8,00	3,55	2,12	4,86	9,00
483†	729	2,67	411	3,19	35,7	2,63	2,58	4,87	0,75	5,31	9,83
484	732	0,745	403	1,055	6,34	1,08	3,20	2,00	0,93	2,59	4,80
485	729	0,552	409	0,882	1,45	0,46	8,10	0,85	2,36	2,55	4,73
486	725	1,184	395	1,59	10,4	1,21	4,11	2,25	1,20	2,90	5,38
487	729	9,945	398	1,277	8,45	1,30	2,95	2,41	0,86	3,17	5,87
488†	730	0,707	416	0,931	3,38	1,23	2,43	2,28	0,71	5,49	10,2
489	738	0,601	432	0,858	2,77	0,71	4,79	1,32	1,40	2,56	4,74
490	731	1,038	409	1,386	1,02	1,25	3,50	2,31	1,02	3,28	6,07
494†	738	1,46	422	1,77	16,1	2,21	1,88	4,10	0,55	5,22	9,67

§ 21. Man entnimmt aus der Tabelle sofort, daß innerhalb der Fehlergrenzen — die, wie man aus (24) und (25) sieht, für v und für $\mathfrak{E}$ leicht 1—2 Proz. erreichen können, selbst wenn die Geschwindigkeiten auf einige Promille genau bestimmt sind — die Intervalle, in denen die gemessenen Ladungen liegen, tatsächlich den Wert $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. bzw. bei den Partikeln, die mit einem † markiert sind, das Doppelte dieses Betrages einschließen, so daß die Messungen nicht den geringsten Anhaltspunkt für die Existenz eines Subelektrons bieten. Ebenso wenig zeigt sich ein Anzeichen für das Vorhandensein der von Ehrenhaft beobachteten unerklärlichen Erscheinung, daß die Ladungen mit abnehmendem Teilchenradius kleiner werden. Wir können vielmehr umgekehrt den Radius a^*, die Dichte σ^* und die Konstante λ^* unseres Fallgesetzes unter der Voraussetzung berechnen, daß die Ladung der Partikeln die Elektronenladung, bzw. bei den mit * bezeichneten Teilchen das Doppelte davon war. Wir haben die so sich ergebenden Werte sogar als die in Wirklichkeit zutreffenden anzusehen, weil sie einerseits stets in dem für die betreffende Größe aus unseren Messungen sich ergebenden Intervall bleiben, und weil andererseits die atomistische Struktur der Elektrizität, die in aller Strenge nachgewiesen ist, eine für alle Partikeln gleiche Elementarladung fordert. Die so erhaltenen Zahlwerte für λ^*, a^* und σ^* sind für die in den Tabb. 3 und 4 aufgeführten

Partikeln in Tab. 5 zusammengestellt. Außerdem sind, um einen Vergleich unserer Versuchsresultate mit den Ehrenhaftschen zu ermöglichen, unter a_E und e_E die Werte für Radius und Ladung der Selenteilchen angegeben, die man aus der Fallgeschwindigkeit beim Drucke p_1 erhält, und zwar unter Zugrundelegung des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes mit dem Faktor $A = 0{,}903$ (der dem Wert 0,815 bei Ehrenhaft entspricht) und unter der Voraussetzung einer Teilchendichte von 4,3.

Tabelle 5.

Nr.	λ^*	$a^* \cdot 10^5$	σ^*	$a_E \cdot 10^5$	$e_E \cdot 10^{10}$
392†	1,41	3,73	1,42	1,65	3,82
408	1,22	2,18	3,10	1,88	4,33
413†	1,23	3,33	1,69	2,00	5,31
468†	1,50	2,73	0,77	1,07	3,01
469	1,44	1,74	1,22	0,83	1,87
470	1,17	1,92	2,19	1,30	2,95
471	1,12	1,60	1,68	0,91	1,77
472	1,57	2,48	1,08	1,13	1,80
473	1,14	1,27	4,06	1,29	5,34
475†	1,58	3,77	1,88	2,45	6,04
477	1,19	3,90	1,33	2,02	2,13
481	1,21	3,16	2,40	2,31	3,39
483†	1,44	4,73	0,80	1,81	2,81
484	1,48	1,99	0,94	0,83	1,72
485	1,50	0,86	2,31	0,67	3,74
486	1,32	1,99	1,53	1,12	2,40
487	1,20	1,96	1,30	0,97	1,90
488†	1,39	2,13	0,81	0,79	2,43
489	1,50	1,33	1,38	0,72	2,36
490	1,17	1,82	1,65	1,03	1,89
494†	1,46	4,02	0,57	1,23	2,27

§ 22. In dieser Tabelle ist verschiedenes bemerkenswert. Einmal ist die relativ gute Konstanz des Parameters λ^*, der im Mittel den Wert 1,35 hat, überraschend. Sie zeigt, daß, trotzdem die Dichte der Partikeln im Verhältnis 1 : 8 schwankt, doch der Mechanismus des Zusammenstoßes der Gasmoleküle mit dem Teilchen ungefähr derselbe bleibt. Spezialisieren wir daher das Widerstandsgesetz (21) in § 15 zu

$$(26)\quad \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v \left\{1 + \left(1{,}17 + 0{,}39\, e^{-0{,}927\, a/l}\right)\frac{l}{a}\right\}^{-1},$$

so erhalten wir für alle 21 Partikeln der Tab. 5 auf etwa 15 Proz. genau die Elektronenladung, trotzdem der Radius dieser Teilchen

von $0{,}86 - 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt und die Dichte zwischen 0,5—4,0 schwankt.

Weiter sind die kleinen Dichten der Partikeln auffällig. Die Annahme, daß Teilchen, die durch Kondensation von Selendampf erzeugt werden, im allgemeinen eine so kleine Dichte haben, ist höchst unwahrscheinlich. Das überwiegende Auftreten von Teilchen mit kleiner Dichte bei unseren Versuchen ist aber leicht erklärlich. Zu Beginn jeder Messung wurde nämlich ein Schwarm von vielleicht hundert Partikeln in den Kondensator gesaugt und unter diesen nach einem Teilchen mit scheinbar außergewöhnlich kleiner Ladung gesucht, bzw. wenn keines zu finden war, ein neuer Teilchenschwarm hineingelassen. Da Herr Ehrenhaft behauptet, daß die kleinsten Ladungen auch auf den kleinsten Partikeln sitzen, so wurden unter allen im Kondensator vorhandenen Teilchen zuerst diejenigen mit der kleinsten Fallgeschwindigkeit herausgesucht. Das sind nun Teilchen, die entweder eine kleine Masse oder aber eine kleine Beweglichkeit, d. h. kleine Dichte besitzen. Unter diesen Partikeln wurde wieder dasjenige ausgesucht, das bei angelegtem elektrischen Feld sich mit der kleinsten Geschwindigkeit bewegte. Bei Teilchen mit kleiner Masse müßte man dann notwendigerweise auf das Vorhandensein einer ungewöhnlich kleinen Elektrizitätsmenge schließen. Bei Teilchen mit kleiner Beweglichkeit ist dagegen die kleine Geschwindigkeit im elektrischen Feld selbstverständlich. Umgekehrt können wir aus dem Nichtauftreten von Subelektronen bei unseren Beobachtungen schließen, daß unter den vielen Tausend einer Musterung unterworfenen Partikeln keines war, das eine besondere kleine Ladung trug.

Die Jagd nach Subelektronen hat so dazu geführt, daß wir unter den vorhandenen Selenteilchen gerade die für eine exaktere Messung ungeeignetsten zur Ladungsmessung ausgesucht haben. Dasselbe gilt auch für die folgenden Ladungsmessungen an Paraffin- und Platinteilchen: Immer erhält man durch das Suchen nach Ladungsunterschreitungen zwar keine Subelektronen, aber ein Teilchenmaterial, das viel schlechter ist, als es die auf die betreffende Art erzeugten Teilchen im Durchschnitt sein werden.

§ 23. Wenn also das häufige Vorkommen von Selenteilchen mit einer Dichte kleiner als 1 in unserer Tabelle auch ein

falsches Bild von der durchschnittlichen Struktur der Selenteilchen ergibt, so scheinen doch Partikeln mit der Dichte 2 schon recht häufig zu sein. Es findet nämlich auch Herr E. Schmid[1]) — der die Masse und Ladung von Selenpartikeln aus ihrer Brownschen Bewegung bestimmte, und zwar aus bis zu 1500 Zeitmessungen am einzelnen Teilchen —, wenn er die Brownsche Beweglichkeit gleich der des Knudsen-Weberschen Widerstandsgesetzes setzt, bei zwei Partikeln von 17 untersuchten eine solch kleine Dichte.[2])

Noch in einem weiteren Punkte zeigt sich Übereinstimmung dieser Arbeit mit unseren eigenen Versuchsergebnissen. Schmid findet nämlich[3]) nicht nur bei der Ladungsberechnung aus der Brownschen Bewegung bei sämtlichen Teilchen ziemlich gut mit dem bekannten übereinstimmende Werte für die Loschmidtsche Zahl und für die Elektronenladung, sondern er findet auch bei der Ladungsberechnung mit Hilfe des Knudsen-Weberschen Gesetzes unter der Annahme einer Teilchendichte von 4,3 keine kleineren Ladungen als etwa $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Analogerweise zeigen auch unsere, auf Grund der Ehrenhaftschen Annahmen berechneten Ladungen e_E keine Werte unterhalb $1{,}70 \cdot 10^{-10}$ elst. E., also auch keine bedeutenden Ladungsunterschreitungen.[4]) Daß die Werte e_E überhaupt kleinere Beträge annehmen als die Schmidschen, liegt einerseits an der geringeren Dichte unserer Partikeln und andererseits an der Verwendung des Stokes-Cunningham-

---

1) E. Schnid, Wien. Akad. Ber. **129**. S. 813. 1920.

2) A. a. O. S. 843, Anm. 2.

3) E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **5**. S. 27. 1921.

4) Dagegen zeigen die von Herrn Luchsinger und mir a. a. O. berechneten Ladungen von Se-Teilchen größere Unterschreitungen bei den kleineren Partikeln, weil bei ihnen das Anwachsen des Faktors A mit zunehmendem l/a sich bemerkbar macht. Der Radius jener Partikeln wurde nämlich aus der Gleichung (14) in § 12 $a = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} a^2$ mit $\sigma = 4{,}3$ berechnet. Diese liefert, so lange die Ehrenhaftschen Annahmen über Widerstandsgesetz und Dichte, welche wir damals prüfen wollten, richtig sind, denselben Wert für den Radius, wie ihn Ehrenhaft berechnet. Sobald aber das Stokes-Cunninghamsche Gesetz nicht mehr in der einfachen Form (13) in § 12 gültig ist, wird a zu klein gefunden (siehe § 13), und man erhält dann einen noch kleineren Radius, als ihn Ehrenhaft nach seiner Berechnungsweise erhält.

schen Widerstandsgesetzes, das etwas kleinere Werte für die Masse und die Ladung ergibt als das Knudsen-Webersche oder das Millikansche Fallgesetz. Da, nach der Ehrenhaftschen Methode gerechnet, unsere Teilchen einen Radius haben bis herab zu $7 \cdot 10^{-6}$ cm, also bereits zu den kleineren Partikeln gehören, so sieht man, daß an Selenpartikeln dieser Größenordnung auch nach der Ehrenhaftschen Rechnungsweise noch keine großen Ladungsunterschreitungen auftreten. Der Grund hierfür ist folgender: Wenn wir von dem nur bei den kleinsten Teilchen beträchtlichen Fehler absehen, daß mit dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze gerechnet wird, statt mit einem solchen von der Form des Millikanschen, so erklären sich die falschen Ladungswerte bei Ehrenhaft durch zwei unrichtige Annahmen: 1. Die Dichten der einzelnen Selenpartikeln sind sehr verschieden und kleiner als die des kompakten Materials. 2. Der von Ehrenhaft als besonders zuverlässig angesehene Wert 0,903 der Konstanten A des Fallgesetzes ist etwa 30 Proz. zu klein. Während nun die erstere Fehlerquelle den Wert e_E verkleinert, vergrößert ihn die letztere, so daß eine teilweise Kompensation stattfindet so lange die Partikeldichte nicht so extrem kleine Werte annimmt, wie dies bei Platinteilchen (siehe § 26) der Fall ist. Es bleibt daher vollkommen unerklärlich, wie Frl. Parankiewicz[1]) an Selenteilchen, die nicht kleiner waren als die hier beobachteten, Ladungen bis herab zu $0{,}17 \cdot 10^{-10}$ elst. E. hat feststellen können.

3. Ladungsmessungen an Paraffinteilchen.

§ 24. Um die Dichte der Teilchen, die bei unseren Ladungsmessungen zur Verwendung kamen, möglichst zu variieren, wurden weitere Versuche mit Paraffinteilchen angestellt. Diese wurden erzeugt durch vorsichtigstes Verdampfen von weißem Paraffin von der Dichte 0,879. Die Ladungen erhielten die Teilchen wieder durch Ionisation des Gases mit einem radioaktiven Präparat. Natürlich wären Ölpartikeln ein, bezüglich Gewähr für Kugelgestalt und richtige Dichte, viel einwandfreieres Material gewesen, doch erwiesen sie sich als nicht massenkonstant genug. Die Gestalt der Paraffinteilchen wurde

1) I. Parankiewicz, Phys. Zeitschr. 18. S. 567. 1917.

durch Niederschlagen derselben auf ein Deckglas und Beobachtung unter dem Mikroskop geprüft und meistens als sehr angenähert kugelförmig gefunden. Dagegen machte sich auch bei zahlreichen Paraffinteilchen eine störende Massenabnahme bemerkbar, so daß sich schließlich nur die in Tab. 6 aufgeführten 10 Partikeln als zur Ladungsbestimmung geeignet erwiesen.

Tabelle 6.

Nr.	p_1	$v_1 \cdot 10^3$	p_2	$v_2 \cdot 10^3$	$\mathfrak{E} \cdot 10^3$	$g \cdot 10^5$	σ	$\bar{a} \cdot 10^5$	$\bar{\sigma}$	$\varrho \cdot 10^{10}$	$\bar{e} \cdot 10^{10}$
495	739	0,994	421	1,230	16,7	1,87	1,72	3,46	0,50	2,74	5,08
496†	735	1,95	415	2,31	20,2	2,04	2,83	3,78	0,85	4,88	9,05
497	739	1,205	411	1,578	12,06	1,40	3,39	2,59	0,99	3,17	5,87
498	735	1,26	408	1,58	18,4	1,71	2,53	3,16	0,74	2,80	5,19
499†	739	1,084	392	1,383	5,91	1,71	2,17	3,16	0,64	7,52	13,9
518†	732	1,078	423	1,416	5,56	1,40	3,02	2,59	0,88	6,08	11,3
519	731	1,151	422	1,369	15,15	2,12	1,58	3,94	0,46	4,08	7,57
520†	729	0,838	404	1,010	8,33	2,18	1,12	4,00	0,34	5,52	10,8
521	729	1,163	418	1,430	14,0	1,79	2,16	3,32	0,63	3,53	6,73
522†	735	0,579	404	0,741	4,06	1,58	1,32	2,92	0,38	5,21	9,66

Es ergibt sich wiederum dasselbe Resultat wie in Tab. 4: nicht die geringste Andeutung für die Existenz eine Subelektrons. Man kann daher wieder unter der Annahme, daß die Ladung der Teilchen die des Elektrons bzw. das Doppelte davon war, λ^*, a^* und σ^* berechnen. Dies ist in Tab. 7 ausgeführt, wo außerdem zum Vergleich wieder die Werte a_E und e_E angegeben sind.

Tabelle 7.

Nr.	λ^*	$a^* \cdot 10^5$	σ^*	$a_E \cdot 10^5$	$e_E \cdot 10^{10}$
495	1,40	3,25	0,57	2,63	3,93
496$\frac{1}{1}$	1,57	3,98	0,77	3,85	10,2
497	1,21	2,10	1,50	2,95	7,65
498	1,37	2,90	0,88	3,01	5,40
499$\frac{1}{1}$	1,02	2,17	1,35	2,73	12,5
518$\frac{1}{1}$	1,36	2,19	1,23	2,74	13,4
519	0,94	2,64	1,02	2,84	5,48
520$\frac{1}{1}$	1,31	3,52	0,44	2,37	5,77
521	1,06	2,35	1,26	2,87	6,08
522$\frac{1}{1}$	1,47	2,88	0,39	1,92	6,29

Es ergibt sich bei allerdings sehr großen Schwankungen der Mittelwert von λ^* zu 1,12 und der Mittelwert der Dichte

zu 0,94. Dem Wert $\lambda^* = 1{,}12$ entspricht ein Fallgesetz

$$(27)\quad \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v \left\{1 + \left(0{,}968 + 0{,}325\, e^{-1{,}12\, a/l}\right)\frac{l}{a}\right\}^{-1}.$$

Für große Teilchen geht dieses Widerstandsgesetz in das Stokes-Cunninghamsche über mit dem Faktor $A = 0{,}968$. Es besteht also eine befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchen von Mc. Keehan an Wachsteilchen und den Versuchen von Lee an Schellackteilchen, von denen der erstere $A = 1{,}05$, der letztere $A = 1{,}07$ gefunden hat (siehe Tab. 1).

§ 25. Wir haben oben (§ 23) darauf hingewiesen, daß größere Ladungsunterschreitungen bei den Ehrenhaftschen Messungen nur dann auftreten können, wenn die Partikeln eine sehr viel kleinere Dichte haben, als sie bei der Ladungsberechnung vorausgesetzt wird. Infolgedessen zeigen die e_E-Werte unserer Paraffinteilchen keine nennenswerten Subelektronen. Ferner dürfen, wenn unsere Ansicht richtig ist, bei Ölpartikeln, deren Dichte wohl annähernd die des kompakten Materials sein muß, keine größeren Ladungsunterschreitungen auftreten. Dies ist in der Tat auch nicht der Fall: Bei den Ladungsmessungen von Frl. Parankiewicz[1]) entstehen die Subelektronen erst entweder durch Bildung der Differenz zweier an einem Teilchen gemessenen Ladungen, von denen jede infolge der beträchtlichen Brownschen Bewegung dieser Teilchen mit einem ziemlich großen Fehler behaftet ist, oder dann durch falsches „Gabeln", d. h. Annahme einer zu großen Vielfachheit für die Ladung. Bemerken wir noch, daß die Versuchsresultate von Frl. Parankiewicz, wenn man sie so interpretiert, wie wir dies getan haben, in bester Übereinstimmung stehen mit denen aller Autoren, die mit Ölteilchen gearbeitet haben, so namentlich mit den ebenfalls in einem Ehrenhaftkondensator ausgeführten Untersuchungen von Fürth[2]), Radel[3]) und Wolter[4]), von denen kein einziger hat Subelektronen finden können.

---

1) I. Parankiewicz, Wien. Akad. Ber. **126.** S. 1249. 1917 und im Auszug Ann. d. Phys. **53.** S. 551. 1917.
2) R. Fürth, Ann. d. Phys. **60.** S. 77. 1919.
3) E. Radel, Zeitschr. f. Phys. **3.** S. 63. 1920.
4) K. Wolter, Zeitschr. f. Phys. **6.** S. 339. 1921.

D. Die Subelektronen.

1. Ladungsmessungen an Platinteilchen.

§ 26. Um neben Ladungsmessungen an den Selenteilchen erzeugt aus einem Material mittlerer und den Paraffinteilchen aus einem Material kleiner Dichte auch Messungen an einem Material großer Dichte zu erhalten, wurden weitere Versuche mit Platinpartikeln angestellt. Diese Teilchen wurden in getrocknetem Stickstoff erzeugt durch Überspringenlassen eines Wechselstromfunkens zwischen zwei Pt-Elektroden. Die Wahl fiel auf Platin nicht nur wegen der großen Dichte (21,4), sondern auch, um möglichste Sicherheit zu haben, daß im Funken nicht irgendwelche Stickstoffverbindungen des zerstäubten Metalls entstehen und zur Beobachtung gelangen. Die Partikeln waren zum Unterschied von den Selen- und Paraffinteilchen schon bei ihrer Entstehung geladen, es wurden auf ihnen also nicht die Ladungen der Gasionen gemessen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, erfüllte sich die Hoffnung, nun Partikeln großer Dichte zu erhalten, im allgemeinen nicht. Die Dichte schwankt außerdem für die einzelnen Teilchen innerhalb Grenzen, die sich wie 1 : 100 verhalten, so daß man auf eine fetzenförmige Gestalt oder schwammartige Struktur der Teilchen schließen muß.

Die Ladungsmessungen an diesen Teilchen sind trotzdem von Interesse, da die nach Ehrenhaft errechneten Ladungen e_E bei diesen Partikeln endlich die gesuchten großen Unterschreitungen der Elektronenladung zeigen. Da die Ladungsunterschreitungen bei den einzelnen Teilchen um so größer sind, je kleiner ihre Dichte ist, so ist der wirkliche Radius dieser Teilchen viele Male größer als der nach Ehrenhaft berechnete Radius a_E. Dieser Radius ist sogar so groß, daß bei diesen Teilchen kein großer Fehler entsteht, wenn mit dem gewöhnlichen Stokes-Cunninghamschen Fallgesetz gerechnet wird statt wie bisher mit dem verallgemeinerten Millikanschen. Infolgedessen legen wir den folgenden Ladungsmessungen jenes Fallgesetz zugrunde. Dies hat außerdem den Vorteil, daß zur Ermittlung des Radius die einfache Formel[1])

$$a = A\,\frac{v_1 l_1 - v_2 l_1}{v_2 - v_1} \tag{28}$$

verwendet werden kann.

1) R. Bär, Ann. d. Phys. **59**. S. 395. 1919.

Da die Platinpartikeln wegen ihrer unregelmäßigen Gestalt doch zu keiner genaueren Ladungsmessung geeignet sind, so wollen wir auch die wirkliche Ladung jedes Teilchens nicht zwischen zwei Grenzwerte einschließen, wir begnügen uns vielmehr damit, zu zeigen, daß man bei sämtlichen Partikeln, wenn man mit der experimentell ermittelten Dichte rechnet, eine Ladung erhält, die nicht sehr wesentlich kleiner ist, als die Elektronenladung. Dabei nehmen wir als Konstante A des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes das arithmetische Mittel $A = \frac{A + \bar{A}}{2} = 1{,}20$. In der folgenden Tab. 8 sind für 27 Platinpartikeln Radius a, Dichte σ und Ladung e berechnet und außerdem zum Vergleich wieder die Ehrenhaftschen Werte a_E und e_E angegeben.

Tabelle 8.

Nr.	p_1	$v_1 \cdot 10^3$	p_2	$v_2 \cdot 10^3$	$\mathfrak{E} \cdot 10^3$	$a \cdot 10^5$	σ	$e \cdot 10^{10}$	$a_E \cdot 10^5$	$e_E \cdot 10^{10}$
425	726	6,32	339	8,22	179,5	3,18	3,74	2,23	1,17	0,164
427	727	5,83	325	8,78	43,0	1,84	8,52	5,17	1,12	2,28
428	735	6,93	443	8,10	80,6	3,33	3,74	6,45	1,25	2,15
429	728	5,72	364	7,30	93,5	3,02	3,75	4,23	1,10	1,17
430	730	2,46	377	2,92	41,9	4,55	0,76	7,00	0,63	0,521
431	724	7,75	356	10,3	33,3	2,44	7,27	13,8	1,33	6,22
432	725	0,962	419	1,22	12,6	1,95	1,31	2,76	0,31	0,227
434	717	1,99	208	4,18	14,1	3,22	0,83	13,6	0,56	1,11
438	719	0,809	198	1,83	6,51	1,24	2,22	3,44	0,27	0,250
439	721	1,49	185	2,48	9,41	3,82	0,63	15,4	0,44	0,766
442	719	2,71	198	5,98	10,4	2,15	3,15	3,43	0,68	0,968
444	719	0,618	390	0,730	16,0	5,18	0,226	8,08	0,21	0,054
445	719	1,86	403	2,36	5,83	2,20	2,07	15,7	0,51	2,06
446	728	1,33	434	1,67	10,25	1,88	1,90	5,16	0,37	0,496
447	727	0,848	357	0,993	4,11	5,46	0,180	28,0	0,28	0,462
448	727	0,876	392	1,15	2,59	1,87	1,26	13,1	0,29	0,795
450	733	1,38	395	1,84	7,58	1,79	2,15	6,71	0,41	0,809
451	727	1,31	368	1,77	6,86	1,41	2,93	2,49	0,40	0,331
452	732	1,50	400	2,09	7,94	1,22	4,22	3,96	0,44	0,737
453	728	0,803	392	1,01	3,15	2,59	0,61	15,9	0,27	0,572
454	730	0,984	444	1,26	3,40	1,45	2,12	6,77	0,32	0,713
456	717	1,37	423	1,86	9,91	1,09	4,51	2,46	0,40	0,588
458	722	1,18	421	1,33	2,27	5,35	0,28	7,59	0,36	0,187
460	723	0,828	415	1,05	3,62	2,28	0,88	11,2	0,28	0,482
462	722	0,887	421	1,14	8,09	1,80	1,39	4,65	0,29	0,261
465	727	0,849	404	1,18	7,91	1,20	2,47	2,21	0,28	0,245
466	729	0,615	428	0,818	4,99	1,26	1,63	3,32	0,22	0,17

§ 27. Die Tabelle zeigt, daß die Ladungen der Partikeln, wenn man mit der experimentell bestimmten Dichte rechnet,

nur bis zu $2{,}21 \cdot 10^{-10}$ elst. E. herab gehen, einem Wert, der in Anbetracht dessen, daß die Teilchen die Voraussetzungen für eine einwandfreie Ladungsmessung so wenig erfüllen, eine überraschend kleine Unterschreitung der Elektronenladung darstellt. Im Gegensatz dazu zeigen die nach Ehrenhaft berechneten e_E-Werte nicht nur die gesuchten großen Ladungsunterschreitungen bis herab zu $5{,}4 \cdot 10^{-12}$ elst. E., sondern es zeigt sich auch jener merkwürdige Zusammenhang, daß die Ladungen der Teilchen um so kleiner werden, je kleiner ihr nach Ehrenhaft berechneter Radius a_E ist. Man sieht aber, daß dieser Zusammenhang nur durch die falsche Annahme der Dichte, die der Ehrenhaftschen Berechnungsweise zugrunde liegt, vorgetäuscht wird, da sich keine Spur von ihm zeigt, wenn man mit der richtigen Dichte rechnet und die a- und e-Werte miteinander vergleicht.

2. Dichte der Edelmetall- und Quecksilberpartikeln.

§ 28. Wie die Tab. 8 zeigt, werden die großen Ladungsunterschreitungen einzig durch die unrichtige Annahme über die Dichte der Partikeln hervorgerufen. Darin liegt vielleicht eine gewisse Schwierigkeit, da man sich nicht leicht „Platinteilchen von der Dichte 0,2" vorstellen kann. Wir sehen trotzdem keine andere Erklärungsmöglichkeit. Schreibt man das Widerstandsgesetz in der Form $v = \alpha + \beta\, l$ — was nach dem im § 9 gesagten sicher angenähert richtig ist —, so liefern unsere Versuche (siehe § 13, Gleichung (17)), zwar nur die Größe $\frac{\beta^2}{\alpha} = \frac{2}{9}\frac{g}{\mu}\sigma A^2$, und man hat, wenn das Experiment ein viele Male kleineres β^2/α ergibt, als es unsere Gleichung erwarten läßt, immer noch die Wahl, ob man A oder σ entsprechend kleiner annehmen will. Aber gegen die Annahme eines so kleinen A sprechen doch zwei wichtige Gründe. Erstens zeigt die Zusammenstellung der Resultate aller theoretischen und experimentellen A-Bestimmungen in Tab. 1 keinen A-Wert unterhalb 0,695, während wir zur Erklärung unserer Versuchsresultate unter Annahme einer Partikeldichte von 21,4 mit einem A bis herab zu dem unmöglichen Betrag von 0,07 rechnen müßten. Zweitens beweisen es die schönen Versuche von Wolter[1]): „Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen

1) K. Wolter, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 339. 1921.

bei 1—9 Atmosphären Gasdruck". Herr Wolter kann zwar nicht dasselbe Teilchen bei verschiedenen Drucken beobachten, aber er erreicht als erster Drucke von über einer Atmosphäre und vergleicht nun die Resultate der Ladungsmessung an Partikeln, die unter denselben Umständen erzeugt und bei verschiedenen Gasdrucken beobachtet werden. Dabei findet er, daß bei Platinteilchen sich immer dieselben großen Unterschreitungen der Elektronenladung ergeben, unabhängig davon, ob das Teilchen bei einer oder bei fünf Atmosphären Luftdruck beobachtet wird. Würde nun der Grund für das Auftreten der Subelektronen an dem Fallgesetz, d. h. an dem Korrektionsglied $A\,l/a$ der Stokesschen Formel liegen, so dürften bei einem Gasdruck von fünf Atmosphären, wo dieses Glied fünfmal kleiner ist als bei Atmosphärendruck, nicht Ladungsunterschreitungen von derselben Größe wie bei normalem Druck vorkommen. Man sieht, die Ursache der Unstimmigkeit muß an der Dichte der Teilchen liegen.

§ 29. Während man vor 10 Jahren wohl allgemein der Ansicht war, die kleine Dichte sei durch schwammartige Struktur oder fetzenförmige Gestalt der Partikeln zu erklären (Perrin, Anton Mayer, E. Weiß), scheint man später, nachdem Ehrenhaft seine Teilchen mikrophotographiert hatte, wieder davon abgekommen zu sein. So macht Herr Regener[1]) die Hypothese, die kleine Dichte werde durch eine Gasadsorptionsschicht an der Teilchenoberfläche verursacht, die bei den kleineren Partikeln natürlich stärker wirksam ist als bei den größeren und dadurch das Auftreten von mit abnehmendem Teilchenradius immer größer werdenden Ladungsunterschreitungen hervorruft, die bei derjenigen Größe des Radius anfangen, merklich zu werden, bei der das Volumen der Adsorptionsschicht einen erheblichen Bruchteil des Partikelvolumens ausmacht. Wenn diese Hypothese allgemein zutreffend wäre, müßte man oberhalb dieser Grenze des Teilchenradius immer das richtige Elementarquantum erhalten. Tatsächlich hat man aber an Edelmetallpartikeln, die durch Zerstäubung im elektrischen Bogen oder Funken hergestellt wurden (Meyer und Gerlach, Fürth, Radel, Wolter, um nur die neuesten Messungen zu nennen), überhaupt noch

1) E. Regener, Sitzungsber. Berlin. Akad. S. 632. 1920.

keine nur angenähert zufriedenstellenden Ladungsmessungen ausführen können. Dasselbe gilt auch von den durch elektrische Zerstäubung erzeugten Quecksilberpartikeln, mit denen nicht nur Ehrenhaft, sondern auch Targonski keine ordentlichen Ladungswerte erhielt. Diese Teilchen haben also offenbar eine schwammartige Struktur oder fetzenförmige Gestalt und sind selbst dann zu Ladungsmessungen noch nicht zu gebrauchen, wenn sie bereits von Millikanscher Größe sind.

§ 30. Dagegen liegen die Verhältnisse bei den durch Verdampfung oder mechanisches Zerstäuben erzeugten Quecksilberpartikeln gerade so, wie man es nach der Regenerschen Hypothese erwarten sollte. An diesen erhält man den richtigen Wert für die Elektronenladung bis herab zu einem Teilchenradius von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm (Silvey, Schidlof und Karpowicz, Targonski, Derieux). Hier beginnen die Subelektronen (Radel, Fürth, Wolter) und bei den noch kleineren Teilchen von Frl. Parankiewicz erhält man die größten bisher beobachteten Ladungsunterschreitungen von $2 \cdot 10^{-13}$ elst. E. Freilich wird das Arbeiten mit den größeren Hg-Partikeln erschwert durch das langsame Verdampfen derselben. Diesen Punkt erwähnen alle vier zuerst genannten Autoren und außerdem Mc. Keehan[1]); sogar Herr Ehrenhaft, der die Massenabnahme der Partikeln von Schidlof und Karpowicz dadurch erklären zu können glaubte, daß er sie für Wassernebel ansah[2]), setzt jetzt seinen durch Verdampfung erzeugten Quecksilberteilchen, um sie massenkonstant zu machen, etwas Blei zu.[3])

Da der Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche (Kelvinsche Formel) größer ist als über einer ebenen, so müssen auch nach der Thermodynamik solche kleinen Hg-Teilchen verdampfen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit derselben hat Rie[4]) aus der Stefanschen Diffusionstheorie berechnet. Sie ergibt sich aber als so groß, daß die Teilchen schon nach wenigen Sekunden verdampft sein müßten. Eine solche Beobachtung konnte ich in der Tat an durch Ver-

1) L. W. Mc. Keehan, Phys. Rev. **8**. S. 142. 1916.
2) F. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. **16**. S. 227. 1915.
3) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**. S. 773. 1920.
4) E. Rie, Ann. d. Phys. **63**. S. 759. 1920.

dampfung erzeugten Hg-Partikeln machen, die unmittelbar nach der Entstehung untersucht wurden. Dagegen sind die von den oben genannten Autoren beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeiten nicht nur viele Male kleiner als die von Rie berechnete, sondern sie nehmen gewöhnlich auch ab mit zunehmendem Alter der Teilchen. Es muß also eine mit der Zeit immer beträchtlicher werdende Ursache vorhanden sein, die den Dampfdruck an der Teilchenoberfläche herabdrückt.

§ 31. Als solche könnte die elektrische Ladung der Partikeln angesehen werden, die einmal direkt (Warburg und J. J. Thomson) und dann durch Bildung komplexer Moleküle an der Teilchenoberfläche (Lenard) auf den Dampfdruck erniedrigend wirkt. Doch kann dieser Effekt infolge der kleinen Ladung der Partikeln erst für Teilchen mit einem Radius unterhalb 10^{-7} cm merklich in Betracht kommen. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit außerdem, wie erwähnt, meistens mit der Zeit abnimmt, scheint die plausibelste Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten der Hg-Partikeln wohl die Annahme zu sein, daß sich an der Oberfläche der Teilchen allmählich eine für Hg-Atome undurchdringliche Schicht bildet, entweder eine Ölschicht (Silvey), oder ein Oxydfilm (Derieux, Mc. Keehan) oder endlich eine Gasadsorptionsschicht (Schidlof[1]), der auch eine Durchmischung des ganzen Hg-Teilchens mit Gasmolekülen in Betracht zieht, Regener). Dadurch wird nicht nur das allmähliche Aufhören der Verdampfung erklärt, sondern die durch Bildung der Oberflächenschicht bewirkte Dichteverminderung macht es auch verständlich, warum man gerade an älteren Teilchen dieser Art Subelektronen erhält. Schidlof[2]) hat aus dem scheinbaren Abdampfen der elektrischen Ladung von diesen nicht massenkonstanten Partikeln die Dichteverminderung berechnet und Dichten bis herab zu 9,40, d. h. eine Dichteverminderung um 30 Proz. gefunden. Bei den noch kleineren Partikeln von Frl. Parankiewicz muß man sogar, um zum richtigen Elektronenwert zu kommen, eine Dichte unterhalb 1 annehmen. Man hat wohl Schwierigkeiten, sich die Struktur dieser Teilchen vor-

1) A. Schidlof, Arch. d. Gen. 48. März 1917.
2) A. Schidlof, Arch. d. Gen. 45. März 1918, Tab. 1.

zustellen, aber zur Annahme einer so kleinen Dichte wird man auch dadurch gezwungen, daß — nach der Methode der Brownschen Bewegung gerechnet[1]) — sogar diese Partikeln keine wesentlichen Ladungsunterschreitungen aufweisen. Daß diese Teilchen nicht aus reinem Hg bestanden, dafür spricht auch ihre konstante Masse; denn die Verdampfungsgeschwindigkeit müßte nach der Rieschen Rechnung für diese kleinsten Partikeln besonders groß sein.

8. Weitere Bemerkungen.

§ 32. Zu den übrigen Methoden der Größenbestimmung Ehrenhafts ist folgendes zu sagen.

Die Methode der Brownschen Bewegung ist, wenn keine sehr große Statistik vorliegt, wenig genau. Ferner bewirken die Stoppfehler, etwaige Luftströmungen im Kondensator und eine möglicherweise vorhandene Massenänderung des Teilchens eine scheinbare Verkleinerung der errechneten Ladung. Bei ungenügender Statistik kommt außerdem, wie Fürth[2]) bemerkt hat, ein systematischer, die Ladung des Teilchens scheinbar vergrößernder Fehler hinzu. Doch werden alle diese Fehler im allgemeinen keine sehr großen Beträge erreichen, und es sind auch tatsächlich mit dieser Methode noch nie wesentliche Ladungsunterschreitungen festgestellt worden. Gelingt es anderseits, eine große Anzahl Passagezeiten desselben Partikels zu messen, so muß auch diese Methode der Ladungsbestimmung zuverlässige Resultate liefern. Daher muß man verlangen, daß sich nun wiederum auf allen Partikeln, unabhängig von ihrer Größe, die Elektronenladung, bzw. ein Vielfaches derselben befindet. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie die schöne, oben (§ 22) erwähnte Arbeit von E. Schmid zeigt. Dieses Versuchsresultat verdient deswegen besonders hervorgehoben zu werden, weil es einen weiteren Beweis für die Nichtexistenz der Subelektronen darstellt.

Welche Vorsicht bei der Anwendung der optischen-Methode der Größenbestimmung geboten ist, zeigt eine Notiz von Frl. Norst[3]), die die bei Schwefelpartikeln zu erwartenden Farben

1) R. Bär, Phys. Zeitschr. **19**. S. 373. 1918.
2) R. Fürth, Ann. d. Phys. **59**. S. 409. 1919.
3) E. Norst, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**. S. 68. 1920.

einer Neuberechnung unterzieht und zu dem Resultate kommt, daß bei diesem Material überhaupt keine eindeutige Beziehung zwischen Partikelradius und Resonanzfarbe besteht. Bei Metallpartikeln sind andererseits zwei der Farbenberechnung zugrunde liegende Voraussetzungen nur in einem nicht zu überblickenden Grade der Annäherung erfüllt: 1. die Annahme der Kugelform und 2. die Annahme, daß mit den optischen Konstanten des kompakten Materials gerechnet werden darf, welche infolge der kleinen Dichte mancher Teilchen zweifelhaft erscheinen muß.

Die Größenbestimmung aus dem „photophoretischen Maximum“[1]), d. h. aus dem Maximum des Maxwellschen Strahlungsdrucks ist in einem noch nicht zu überblickenden Maße unrichtig, da nach den Untersuchungen von Rubinowicz[2]) und von Laski und Zerner[3]) die Existenz eines Radiometereffektes bei submikroskopischen Teilchen als erwiesen angesehen werden kann, sodaß Ehrenhaft immer nur die Summe bzw. Differenz von Strahlungsdruck und Radiometereffekt messen kann.

§ 33. Alle unsere Versuche wurden in dem in § 18 beschriebenen Kondensator ausgeführt. Trotzdem derselbe doppelt so groß war wie der Ehrenhaftsche, konnten in ihm Ladungsmessungen an einem Teilchenmaterial ausgeführt werden, das ebenso klein ist wie das von der Ehrenhaftschen Schule verwendete. Weitere Versuche in einem Ehrenhaftschen Kondensator zu machen, war daher eigentlich überflüssig; trotzdem wurden einige orientierende Versuche in dieser Richtung unternommen. Dabei zeigte sich, daß zwar in einem solchen Kondensator noch viel kleinere Partikeln zu sehen sind als in dem von mir verwendeten, aber infolge der großen Brownschen Bewegung dieser Teilchen scheinen exaktere Ladungsmessungen an ihnen unmöglich zu sein.

Bei Versuchen an im Lichtbogen zerstäubten Goldpartikeln zeigte sich außerdem ein Effekt, der direkt die Abweichung solcher Teilchen von der Kugelgestalt zu beweisen scheint, und als Fehlerquelle bei Ladungsmessungen an ihnen in einem

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**. S. 81. 1918.
2) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**. S. 691 und 716. 1920.
3) G. Laski und F. Zerner, Zeitschr. f. Phys. **8**. S. 224. 1920.

Ehrenhaftschen Kondensator in Betracht kommt. Manche dieser Partikeln wurden nämlich, wenn sie bei eingeschaltetem elektrischen Feld in den intensivsten Teil des Lichtkegels gebracht wurden, vom Licht entweder nach oben oder nach unten gedrückt. Da die Erscheinung nur bei eingeschaltetem Feld eintrat und beim Ausschalten sofort aufhörte, scheint es sich um ein Sichorientieren der Partikeln im elektrischen Feld, das nur durch Abweichung von derKugelgestalt erklärlich ist, und um einen Radiometereffekt senkrecht zur Richtung des Lichtstrahls zu handeln. An dem Beugungsbildchen im Beobachtungsmikroskop war eine Abweichung von der Kugelgestalt noch nicht zu erkennen. Einen ähnlichen Effekt scheinen die Herren Ehrenhaft und Konstantinowsky[1]) beobachtet zu haben.[2])

4. Zusammenfassung.

§ 34. A. Es werden die einander widersprechenden Versuchsergebnisse von Ehrenhaft und seiner Schule einerseits und den übrigen Autoren andererseits betreffend das Bestehen der Ganzzahligkeit der Haltepotentiale eines Teilchens diskutiert und gezeigt, daß diese Ganzzahligkeit vorhanden ist, wodurch die atomistische Struktur der Elektrizität bewiesen wird. Die gegenteiligen Versuchsresultate von Ehrenhaft und Parankiewicz werden durch Nichtberücksichtigung der Brownschen Bewegung vollständig erklärt.

B. Für das Anwachsen der Konstanten A im Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetz mit wachsendem l/a werden zwei weitere Beweise beigebracht: 1. das Größerwerden von β^2/α mit abnehmendem Teilchenradius, und 2. die nach oben konkave Gestalt der Kurven, die v als Funktion von l darstellen.

C und D. Es wird gezeigt, daß man auch an einem Teilchenmaterial, das wahrscheinlich nicht kugelförmig ist und sicher keine für alle Teilchen gleichbleibende Dichte besitzt, noch Ladungsmessungen anstellen kann, wenn man nur die Dichte jedes Teilchens experimentell bestimmt. Es ergibt sich dann

1) F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky, Wien. Anz. S. 91. 1920.

2) Dies glaube ich wenigstens aus dem Referat in den Physikal. Ber. schließen zu können. Die Originalmitteilung war mir leider nicht zugänglich.

nicht das geringste Anzeichen für das Vorhandensein von Elektrizitätsmengen, die die Elektronenladung unterschreiten. Die von Ehrenhaft und seinen Schülern gefundenen scheinbaren Subelektronen werden ganz vorwiegend durch Annahme einer zu großen Dichte verursacht. Die manchmal auffallend kleine Dichte der Edelmetallpartikeln wird durch schwammartige Struktur oder fetzenförmige Gestalt hervorgerufen. Nur bei Quecksilberteilchen kann die kleine Dichte durch eine Oberflächenschicht verursacht sein.

Diese Arbeit wurde wesentlich gefördert durch das rege Interesse, das Herr Prof. Dr. Edgar Meyer stets an ihr genommen hat.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 27. Januar 1922.)

2. *Ein Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsströmung in anisotropen Körpern;* *von Kurt Emil Müller.*

Für ruhende Körper, die sich elektrodynamisch nach verschiedenen Richtungen des Raumes verschieden verhalten, gelten nach H. Hertz[1]) noch heute zwei die elektrischen und magnetischen Kräfte verknüpfende Gleichungstripel, deren zweites in der Vektorform lautet:

$$(\varepsilon)\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + 4\pi(\lambda)\mathfrak{E} = c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H}.$$

Hierin ist $\mathfrak{E}$ der Vektor der elektrischen, $\mathfrak{H}$ der magnetischen Kraft c ist die Lichtgeschwindigkeit, die Komponenten

$$\begin{matrix} \varepsilon_{ik} & (\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}) \\ & \qquad i,k = 1,2,3 \\ \lambda_{ik} & (\lambda_{ik} = \lambda_{ki}) \end{matrix}$$

der zweistufigen Tensoren ε und λ sind sechs Dielektrizitätskonstanten bzw. Leitfähigkeiten des Körpers. Im folgenden soll die Strömung der Elektrizität in leitenden Körpern, in welchen stets $\varepsilon_{ik} = 0$ sei, untersucht werden. Wenden wir auf den verbleibenden Rest der obigen Gleichung die Operation div an und führen $\mathfrak{E} = \mathrm{grad}\,\varphi$ ein, so entsteht die Kontinuitätsbedingung:

$$\mathrm{div}\{(\lambda)\,\mathrm{grad}\,\varphi\} = 0. \tag{1}$$

Es läßt sich bekanntlich ein kartesisches Koordinatensystem der x_ν stets so legen, daß die Komponenten

$$\lambda_{ik\,(i \neq k)} = 0, \qquad \lambda_{ik\,(i=k)} = \lambda_\nu \qquad (\nu = 1,2,3)$$

werden. Unter dieser Voraussetzung lautet (1) in Differentialform:

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1^2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2^2} + \lambda_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_3^2} = 0. \tag{1a}$$

1) H. Hertz, Über die Grundgleichungen der Elektrodynamik für ruhende Körper. Wied. Ann. 40. S. 577, auch Ges. Abhandl. Bd. II, S. 220.

Im folgenden soll $(\nu, \nu+1, \nu+2)$ stets eine der zyklischen Vertauschungen der Zahlen 1, 2, 3 sein.

1. Über die Strömung im Raume.

a) Punktförmige Elektroden.

In einem unbegrenzten Leiter sei zunächst eine punktförmige, die Intensität J zuführende Elektrode, die durch die Koordinaten ξ_ν orientiert sein mag und in hinreichender Entfernung die abführenden Elektrode. In der Umgebung der ersten Elektrode ist dann das Potential φ darstellbar durch:

$$\varphi = \frac{a}{\sqrt{\frac{(x_1-\xi_1)^2}{\lambda_1}+\frac{(x_2-\xi_2)^2}{\lambda_2}+\frac{(x_3-\xi_3)^2}{\lambda_3}}} = \frac{a}{w}. \tag{3}$$

Die Punkte gleichen Potentials liegen also auf einem Ellipsoid mit den drei Achsen $2a/\varphi \cdot \sqrt{\lambda_\nu}$. Die Größe a folgt aus der Definition der Intensität J:

$$-J = \int (\lambda) \operatorname{grad} \varphi \, d\mathfrak{o}. \tag{4}$$

Aus (3) folgt, wenn

$$y_\nu = x_\nu - \xi_\nu \tag{5}$$

bedeutet,

$$|(\lambda) \operatorname{grad} \varphi| = -\frac{a}{w^3}\sqrt{y_1^2+y_2^2+y_3^2}.$$

Da (4) für jede Niveaufläche denselben Wert liefern muß, liegt nichts im Wege, $w=1$ zu setzen, wodurch die Halbachsen des entsprechenden Ellipsoides gleich $\sqrt{\lambda_\nu}$ werden.[1]) Schließlich führen wir noch elliptische Koordinaten ϱ_ν ein durch die übliche Definition

$$\sum_\nu \frac{y_\nu^2}{\lambda_\nu - \varrho} = 1, \tag{6}$$

woraus folgt, da wegen $w=1$ und (6) $\varrho_3 = 0$ wird,

$$y_\nu^2 = -\frac{\lambda_\nu(\lambda_\nu-\varrho_1)(\lambda_\nu-\varrho_2)}{(\lambda_\nu-\lambda_{\nu+1})(\lambda_{\nu+2}-\lambda_\nu)}. \tag{7}$$

---

1) Ein Dimensionsfaktor braucht nicht beachtet werden, da dieser zum Schluß gegenstandslos wird.

Beachtet man noch, daß das Oberflächenelement $|do| = do$ gegeben ist durch[1]):

$$8\,do = \frac{2\sqrt{-1}\,(\varrho_1-\varrho_2)\,\varrho_1\,\varrho_2\,d\varrho_1\,d\varrho_2}{\sqrt{\varrho_1(\lambda_\nu-\varrho_1)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_1)(\lambda_{\nu+2}-\varrho_1)\,\varrho_2(\lambda_\nu-\varrho_2)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_2)(\lambda_{\nu+2}-\varrho_2)}},$$

so erhält man ein Integral für (4), dessen Grenzen aus der Festsetzung $w = 1$ folgen und welches künftig mit $\mathfrak{L}$ bezeichnet werden soll:

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{J}{2a} &= \mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_{\nu+1}, \lambda_{\nu+2}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\lambda_\nu-\lambda_{\nu+1})(\lambda_{\nu+1}-\lambda_{\nu+2})(\lambda_{\nu+2}-\lambda_\nu)}} \\ &\int_{\lambda_{\nu+1}}^{\lambda_\nu}\int_{\lambda_{\nu+2}}^{\lambda_{\nu+1}} \frac{\sqrt{\sum_{\mu=\nu}^{\nu+2}\lambda_\mu(\lambda_{\mu+1}-\lambda_{\mu+2})(\lambda_\mu-\varrho_1)(\lambda_\mu-\varrho_2)}}{\sqrt{\varrho_1(\lambda_\nu-\varrho_1)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_1)(\lambda_{\nu+2}-\varrho_1)}\times\varrho_2(\lambda_\nu-\varrho_2)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_2)(\lambda_{\nu+2}-\varrho_2)}\,\varrho_1\varrho_2(\varrho_1-\varrho_2)\,d\varrho_1\,d\varrho_2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\lambda_\nu-\lambda_{\nu+1})(\lambda_{\nu+1}-\lambda_{\nu+2})(\lambda_{\nu+2}-\lambda_\nu)}}\int_{\lambda_{\nu+1}}^{\lambda_\nu}\frac{J(\varrho_1)\cdot\varrho_1}{\sqrt{\varrho_1(\lambda_\nu-\varrho_1)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_1)}\times(\lambda_{\nu+2}-\varrho_1)}\,d\varrho_1. \end{aligned}\right.$$

Hierin ist $J(\varrho_1)$ ein allgemeines hyperelliptisches Integral erster Gattung von der Ordnungszahl 1, wie aus (8) folgt, nämlich

$$J(\varrho_1) = \sqrt{B}\int_{\lambda_{\nu+2}}^{\lambda_{\nu+1}}\frac{(\varrho_1-\varrho_2)(\eta-\varrho_2)\,\varrho_2}{\sqrt{\varrho_2(\lambda_\nu-\varrho_2)(\lambda_{\nu+1}-\varrho_2)(\lambda_{\nu+2}-\varrho_2)(\eta-\varrho_2)}}\,d\varrho_2.$$

Darin ist

$$B = A_1 + A_2 + A_3,$$

$$\eta = \frac{A_1\lambda_1 + A_2\lambda_2 + A_3\lambda_3}{B},$$

$$A_\mu = \lambda_\mu(\lambda_{\mu+1}-\lambda_{\mu+2})(\lambda_\mu-\varrho_1).$$

---

1) Durège-Maurer, Theorie der elliptischen Funktionen (Leipzig 1908) § 76.

Bedeutet nun

$$(9)\qquad \begin{cases} \lambda'_{\nu+1} = \dfrac{\lambda_{\nu+1}}{\lambda_\nu}, \\ \lambda'_{\nu+2} = \dfrac{\lambda_{\nu+2}}{\lambda_\nu}, \end{cases}$$

so folgt aus (8), daß

$$\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_{\nu+1}, \lambda_{\nu+2}) = \sqrt{\lambda_\nu^3} \cdot \mathfrak{L}(1, \lambda'_{\nu+1}, \lambda'_{\nu+2}).$$

Führen wir noch (9) in (3) ein, so folgt für (3) unter Beachtung von (8):

$$(10)\qquad \varphi = \frac{J}{\lambda_\nu} \cdot \frac{1}{2\,\mathfrak{L}(1, \lambda'_{\nu+1}, \lambda'_{\nu+2}) \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + \dfrac{(x_2 - \xi_2)^2}{\lambda'_{\nu+1}} + \dfrac{(x_3 - \xi_3)^2}{\lambda'_{\nu+2}}}}$$

Damit ist in (10) die in J/λ_ν multiplizierte Größe eine reziproke Länge geworden. Für den isotropen Fall ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$) muß sie bekanntlich gleich $1/4\pi r$ werden (r ist der Abstand des Aufpunktes von der Elektrode).[1]) Die Durchführung eines entsprechenden Grenzüberganges verschafft uns eine Möglichkeit, bequem die drei Zwischenfälle (11) zu bewältigen.

$$(11)\qquad \lambda_\nu = \lambda_{\nu+1} \begin{cases} \lambda_{\nu+1} \neq \lambda_{\nu+2} \\ \lambda_{\nu+2} \neq \lambda_\nu \end{cases}.$$

Diese drei Fälle werden realisiert bei sonst isotropen Leitungsmaterialien, die bei der Bearbeitung in einer Richtung einer starken Pressung ausgesetzt waren. Hierher gehören Walzfabrikate, vor allem die absichtlich gepreßte Kollektorenkohle (für Kohlebürsten der Elektroindustrie). Wir kommen bei der Behandlung der Strömung in Platten noch einmal darauf zurück.

Zum Anschluß an (8) sei das Ziel des Grenzüberganges:

$$(12)\qquad \mathfrak{L}(\lambda, \lambda, \lambda) = 2\pi\sqrt{\lambda^3},$$

was dasselbe heißt wie

$$\mathfrak{L}(1, 1, 1) = 2\pi.$$

Zunächst mögen die ursprünglichen $\lambda_{\nu+1}$ und $\lambda_{\nu+2}$ ersetzt werden durch Variationen um $\delta\lambda$, so daß

1) Riemann-Weber, Partielle Diff.-Gleich. der math. Physik (Braunschweig 1919) § 177.

$$(13a)\qquad \begin{cases} \lambda_\nu = \lambda, \\ \lambda_{\nu+1} = \lambda - \delta\lambda, \\ \lambda_{\nu+2} = \lambda_{\nu+1} - \delta\lambda = \lambda - 2\delta\lambda. \end{cases}$$

Die Koordinaten ϱ_1 und ϱ_2 ersetzen wir durch die Mittelwerte $\bar{\varrho}_\mu$

$$(13b)\qquad \begin{cases} \varrho_1 = \lambda - (\tfrac{1}{2} + \omega)\,\delta\lambda, \\ \bar{\varrho}_2 = \lambda - (\tfrac{3}{2} + \omega)\,\delta\lambda, \end{cases}$$

welche um $\omega\,\delta\lambda$ unter Beachtung von $(\lambda_{\nu+2} \leqq \varrho_2 \leqq \lambda_{\nu+1})$ und $(\lambda_{\nu+1} \leqq \varrho_1 \leqq \lambda_\nu)$ von den arithmetischen Mittelwerten entfernt sind. Nach Einführung der Größen (13) in (8) erscheint der sich lösende Faktor $\iint d\varrho_1\, d\varrho_2/\delta\lambda^2$, der den Wert 1 annimmt, mit einer Größe multipliziert, die offenbar $\mathfrak{L}$ repräsentiert und lautet:

$$2\pi = \mathfrak{L}(1,1,1) = \frac{1}{(\frac{1}{4} - \omega^2)\sqrt{\frac{1}{4} - \omega^2}}.$$

Damit wird

$$(14)\qquad \omega = 0{,}375.$$

Jetzt wenden wir uns wieder den Fällen (11) zu und setzen gemäß

$$(15)\qquad \begin{cases} \lambda_{\nu+1} = \lambda_\nu - \delta\lambda, \\ \bar{\varrho}_1 = \lambda_\nu - (\tfrac{1}{2} + \omega)\,\delta\lambda. \end{cases}$$

Nach Einführung von (15) in (8) wird

$$\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_\nu, \lambda_{\nu+2}) = \frac{\lambda_\nu}{\sqrt{-\lambda_\nu(\lambda_\nu - \lambda_{\nu+2})(\frac{1}{4} - \omega^2)}} \int_{\lambda_{\nu+2}}^{\lambda_\nu} \frac{(\lambda_\nu + \lambda_{\nu+2} - \varrho_2)\,\varrho_2}{\sqrt{(\lambda_{\nu+2} - \varrho_2)(\lambda_\nu + \lambda_{\nu+2} - \varrho_2)\,\varrho_2}}\, d\varrho_2.$$

Die Substitutionen

$$(16)\qquad \begin{cases} \varrho_2 = -\lambda_{\nu+2}\,\mathrm{tg}^2\vartheta, \\ k^2 = 1 - \dfrac{\lambda_{\nu+2}}{\lambda_\nu + \lambda_{\nu+2}} \end{cases}$$

geben dem vorigen Ausdrucke die Gestalt, die die Überführung in die ersten beiden Gattungen der Legendreschen kanonischen Integrale ermöglicht:

$$\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_\nu, \lambda_{\nu+2}) = \frac{2\lambda_\nu\lambda_{\nu+2}}{\sqrt{\lambda_\nu(\lambda_\nu^2 - \lambda_{\nu+2}^2)(\frac{1}{4} - \omega^2)}} \int_{\vartheta_0}^{\pi/4} \frac{(\lambda_\nu + \lambda_{\nu+2})\operatorname{tg}^2\vartheta + \lambda_{\nu+2}\operatorname{tg}^4\vartheta}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\vartheta}}\, d\vartheta$$

$$= \frac{2\lambda_\nu\lambda_{\nu+2}}{\sqrt{\lambda_\nu(\lambda_\nu^2 - \lambda_{\nu+2}^2)(\frac{1}{4} - \omega^2)}}$$

$$\int_{\vartheta_0}^{\pi/4} \left[(\lambda_\nu + \lambda_{\nu+2})\left(\frac{1}{1 - \sin^2\vartheta} - 1\right) + \right.$$

$$\left. + \lambda_{\nu+2}\left(\frac{1}{(1 - \sin^2\vartheta)^2} - \frac{2}{1 - \sin^2\vartheta} + 1\right)\right] \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\vartheta}},$$

worin

$$\vartheta_0 = \operatorname{arc\,tg}\frac{\lambda_\nu}{\lambda_{\nu+2}}.$$

Durch fortschreitende Rekursionen gelingt das Zurückführen des obigen Ausdruckes auf die beiden Formen, welche man in der Theorie der elliptischen Integrale allgemein mit F und E bezeichnet. In dieser Schreibweise lautet dann endgültig:

$$(17)\quad \left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_\nu, \lambda_{\nu+2}) \\ &= \frac{2\lambda_\nu\lambda_{\nu+2}}{\sqrt{\lambda_\nu(\lambda_\nu^2 - \lambda_{\nu+2}^2)(\frac{1}{4} - \omega^2)}} \left\{ \frac{\frac{\sqrt{2 - k^2}}{2} - \frac{1}{1 + \frac{\lambda_\nu}{\lambda_{\nu+2}}}\sqrt{1 + \frac{\lambda_\nu}{\lambda_{\nu+2}}(1 - k^2)}}{1 - k^2} \cdot L \right. \\ &\left. + \left(M - \frac{N}{k^2}\right)\left[F\left(\frac{\pi}{4}\right) - F(\vartheta_0)\right] + \frac{N}{k^2}\left[E\left(\frac{\pi}{4}\right) - E(\vartheta_0)\right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hierin ist

$$(17a)\quad \left\{ \begin{aligned} L &= \frac{\lambda_{\nu+2}}{3}\left[4 - \frac{1}{(1 - \sin^2\vartheta_0)^2}\right. \\ &\qquad \left. + \frac{1 - 5k^2}{1 - k^2}\left(2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} - \frac{1}{1 - \sin^2\vartheta_0} - \frac{\sin\vartheta_0}{3}\right)\right], \\ &\quad + (\lambda_\nu - \lambda_{\nu+2})\left(2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} - \frac{1}{1 - \sin^2\vartheta_0} - \frac{\sin\vartheta_0}{3}\right), \\ M &= \frac{\frac{\lambda_{\nu+2}}{3}\left(2k^2 - \frac{(1 - 5k^2)(\frac{1}{3} + k^2)}{1 - k^2}\right) - (\lambda_\nu - \lambda_{\nu+2})(\frac{1}{3} + k^2)}{1 - k^2} - \lambda_\nu, \\ N &= \frac{4\lambda_{\nu+2}(1 - 5k^2)(1 + k^2)}{3(1 - k^2)} + 4(\lambda_\nu - \lambda_{\nu+2})\frac{1 + k^2}{1 - k^2}. \end{aligned} \right.$$

Sind im Raume mehrere Elektroden verteilt, so hat man wie üblich die bezüglichen Potentiale vorzeichengerecht zu addieren.

b) Lineare Elektroden.

Eine linienförmige Elektrode, die nur in einer Dimension ausgedehnt sein soll, also eine Länge l besitzen, ist wegen der Superposition der Potentiale ersetzbar durch eine Kette punktförmiger Elektroden, die in den unbegrenzt nahen Abständen ds aufeinander folgen, aber alle auf der vorgelegten Kurve liegen. Ist J die gesamte Intensität, $J = J/l$ die „Intensität pro Längeneinheit", so ist $J \cdot ds$ die jeder der gedachten punktförmigen Elektroden zukommende Einzelintensität. Ist die Linie vorgelegt durch die Funktion der drei Koordinaten ξ_ν,

$$\chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = 0,$$

so wird

$$ds^2 = \sum d\xi_\nu^2$$

und, wenn x_ν die drei Koordinaten eines Aufpunktes, so ist dort das Gesamtpotential Φ gegeben durch:

$$(18)\quad \Phi = \frac{\bar{J}}{\lambda_\nu \cdot 2\,\mathfrak{L}(1, \lambda'_{\nu+1}, \lambda'_{\nu+2})} \int_0^l \frac{ds}{\sqrt{(x_1-\xi_1)^2 + \frac{(x_2-\xi_2)^2}{\lambda'_{\nu+1}} + \frac{(x_3-\xi_3)^2}{\lambda'_{\nu+2}}}}.$$

Anm.: Um einen Anschluß herzustellen zwischen der Strömung im Raume und der in ebenen Platten, nehmen wir eine lineare Elektrode im unbegrenzten Raume an, die geradlinig und die ξ_3-Achse sein soll. Damit wird $ds = d\xi_3$. Ferner soll l durch die Ebene $\xi_3 = 0$ halbiert werden, so daß das Integral über $-l/2$ bis $+l/2$ zu erstrecken ist. Ersetzen wir noch die λ_μ' durch die früheren λ_μ, so wird

$$\Phi = \frac{\bar{J}}{2\,\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_{\nu+1}, \lambda_{\nu+2})} \int_{-l/2}^{+l/2} \frac{d\xi_3}{\sqrt{\frac{(x_1-\xi_1)^2}{\lambda_\nu} + \frac{(x_2-\xi_2)^2}{\lambda_{\nu+1}} + \frac{(x_3-\xi_3)^2}{\lambda_{\nu+2}}}}$$

$$= \frac{\bar{J}\sqrt{\lambda_{\nu+2}}}{\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_{\nu+1}, \lambda_{\nu+2})} \operatorname{Ar\,Sin}\left(\frac{l/2 - x_3}{\sqrt{\lambda_{\nu+2}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{(x_1-\xi_1)^2}{\lambda_\nu} + \frac{(x_2-\xi_2)^2}{\lambda_{\nu+1}}}} \right).$$

Für hinreichend große Werte von l wird demnach

$$\Phi = \frac{\bar{J}\sqrt{\lambda_{\nu+2}}}{\mathfrak{L}(\lambda_\nu, \lambda_{\nu+1}, \lambda_{\nu+2})} \log \frac{2(l/2 - x_3)}{R\sqrt{\lambda_{\nu+2}}}, \tag{19}$$

worin R die Wurzel hinter dem Ar Sin-Zeichen bedeutet. Aus (19) folgt aber, daß die Derivierte

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3^2} \triangleq \text{const} \frac{1}{(l/2 - x_3)^2}$$

in der Umgebung der Ebene $x_3 = 0$ mit wachsendem l verschwindet. Also genügt (19) in diesem Falle dem verbleibenden Reste der Differentialgleichung (1a):

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2} = 0. \tag{20}$$

Da aber außerdem in diesem Falle in allen Ebenen

$$x_3 = \text{const}$$

hinreichend nahe bei $x_3 = 0$ der Grenzbedingung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_3} = 0$$

genügt wird, so ist man befugt, diese Ebenen zu Grenzflächen zu machen. Der Zwischenraum zwischen zwei Ebenen ist dann eine unbegrenzte Platte.

2. Über die Strömung in Platten.

Die obigen Ergebnisse ermutigen dazu, für die Strömung in Platten für lineare Elektroden, welche bei planparallelen Flächen normal durchsetzen, einen Ansatz analog (19), welcher jedoch naturgemäß die Koordinate x_3 nicht mehr enthält, durchzuführen. Wir setzen $\nu = 1$, und legen $\lambda_{\nu+2} = \lambda_3$ in die Normalrichtung. Ist l die Dicke der Platte als einzige endliche Begrenzung, so wird $J = J/l$. Das Potential ist dann bestimmt durch die Gleichung:

$$\begin{cases} \Phi = b \log \dfrac{1}{\sqrt{\lambda_3}\sqrt{\dfrac{(x_1 - \xi_1)^2}{\lambda_1} + \dfrac{(x_2 - \xi_2)^2}{\lambda_2}}} \\ = - b \log R\sqrt{\lambda_3}. \end{cases} \tag{21}$$

Demnach ist Φ stark abhängig von λ_3, dagegen aber

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_\mu} = - b \frac{x_\mu - \xi_\mu}{\lambda_\mu R^2} \tag{22}$$

von λ_3 unabhängig. Aus (21) folgt, daß die Punkte gleichen Potentials auf Mantelflächen von der Höhe l liegen, deren Grundlinien Ellipsen mit den zwei Achsen

$$2\sqrt{\frac{\lambda_\mu}{\lambda_3}} \cdot e^{-\frac{\Phi}{b}}$$

sind. Gleichung (4) lautet dann hier:

$$-J = \int (\lambda) \operatorname{grad} \Phi \, d\mathfrak{s}, \tag{23}$$

worin $\mathfrak{s}^2 = dx_1^2 + dx_2^2$ ist. Wir setzen $y_\mu = x_\mu - \xi_\mu$ und spannen in den Ebenen

$$x_3 \gtreqless -\frac{l}{2}$$
$$\gtreqless +\frac{l}{2}$$

vereinfachte elliptische Koordinaten ϱ_1, ϱ_2 auf:

$$y_\mu^2 = \frac{(\lambda_\mu - \varrho_1)(\lambda_\mu - \varrho_2)}{\lambda_\mu - \lambda_{\mu+1}}.$$

Da wir das Integral (23) auf die Ellipse $R = 1$ mit den Achsen $\sqrt{\lambda_\mu}$ erstrecken wollen[1]), bleibt stets $\varrho_2 = 0$ und

$$y_\mu^2 = \frac{\lambda_\mu}{\lambda_\mu - \lambda_{\mu+1}} (\lambda_\mu - \varrho_1), \tag{24}$$

so daß wegen (22)

$$|(\lambda) \operatorname{grad} \Phi| = -\frac{b}{\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2}} \sqrt{\lambda_1 (\lambda_1 - \varrho_1) - \lambda_2 (\lambda_2 - \varrho_1)}.$$

Beachtet man noch, daß sich das Linienelement $d\mathfrak{s}$ schreiben läßt

$$|d\mathfrak{s}| = \frac{1}{2\sqrt{\lambda_1 - \lambda_2}} \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \varrho_1} - \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \varrho_1}} \, d\varrho_1,$$

so wird endlich, da man von 0 bis λ_1 integrieren muß, um einen Ellipsenquadranten zu bestreichen,

$$\frac{\bar{J}}{2b} = \mathfrak{L}(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \int_0^{\lambda_1} \sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - \lambda_1 \lambda_2 \left(\frac{\lambda_1 - \varrho_1}{\lambda_2 - \varrho_1} + \frac{\lambda_2 - \varrho_1}{\lambda_1 - \varrho_1} \right)} \, d\varrho_1 \tag{25a}$$

oder

$$\mathfrak{L}(\lambda_1, \lambda_2) = \int_0^{\lambda_1} \frac{\varrho_1 [\varrho_1 - (\lambda_1 + \lambda_2)]}{\sqrt{-\varrho_1 (\lambda_1 - \varrho_1)(\lambda_2 - \varrho_1)(\lambda_1 + \lambda_2 - \varrho_1)}} \, d\varrho_1. \tag{25b}$$

---

1) Vgl. Note 1) S. 202.

Es sei übrigens bemerkt, daß dieses elliptische Integral[1]) für den speziellen Fall

$$\lambda_1 = \lambda_2 (1 \pm \sqrt{2})$$

elementar wird, da dann

$$\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}{\lambda_1 \lambda_2} = 2.$$

Aus (25) folgt dann, wenn man noch aus (25a) die Gültigkeit der Gleichung

$$\mathfrak{L}(\lambda_1, \lambda_2) = \lambda_1 \mathfrak{L}(1, \lambda_2') \tag{26}$$

mit

$$\lambda_\mu' = \frac{\lambda_\mu}{\lambda_1} \tag{27}$$

erkennt und wieder $J = Jl$ setzt,

$$\Phi = \frac{-J}{2\lambda_1 l \mathfrak{L}(1, \lambda_2')} \log \left(\sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 \pm \frac{(x_3 - \xi_3)^2}{\lambda_3'}} \cdot \sqrt{\lambda_3'} \right). \tag{28}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß

$$\mathfrak{L}(1, 1) = \pi$$

sein muß. Dies entspricht dem isotropen Fall, in dem $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$ gilt, also $\lambda_\mu' = 1$. Die rechte Seite von (28) geht dann folgerichtig in $J/2\pi\lambda l \cdot \log r$ über; es ist dann r der Elektrodenabstand vom Aufpunkt. Leitende Platten von den oben vorausgesetzten Eigenschaften sind z. B. gewalzte Blechtafeln. Sie haben in der Walzrichtung eine andere Leitfähigkeit, als quer dazu und abermals eine andere in der Normalrichtung. Gleichung (28) ist wieder ohne weiteres der Erweiterung analog der Gleichung (18) zugänglich.

3. Schlußbemerkung.

Es ergibt sich demnach, daß schon in den behandelten Fällen, die doch zu den einfachsten zählen, wenn schon unter Voraussetzung der nötigen Abstraktionen ihnen ein Hauptanwendungsgebiet zufällt, ganz erhebliche Schwierigkeiten weniger in der Behandlung der Funktionen der Koordinaten

---

1) Die Reduktion des Integrals, die nach den üblichen Methoden jederzeit herstellbar ist, wird hier übergangen.

als vielmehr der Funktionen der drei Leitfähigkeiten auftreten. Es ist wahrscheinlich, daß unter den bei isotropen Körpern klassisch gewordenen Problemen (vgl. das Lehrbuch von Riemann-Weber, die Physik von Winkelmann sowie das Handbuch von Graetz) die größte Mehrzahl unlösbar sein wird. Was die prinzipielle Seite anbelangt, läßt sich über die Behandlung allgemeiner Aufgaben bei beliebigen Elektrodenformen und vorgelegten Körperbegrenzungen nur das eine sagen, daß in den Bedingungsgleichungen, wie sie die übliche Potentialtheorie vorlegt, an Stelle der Skalare die analogen Tensoren treten.

Bei der Behandlung der Strömungen in Platten ist die Zuhilfenahme der komplexen Zahlentheorie nicht mehr möglich.

Berlin, im Februar 1922.

(Eingegangen 20. Februar 1922.)

3. *Bemerkungen über die relativistischen Keplerellipsen;* *von George Jaffé.*

Neuerdings ist von Lenard[1]) die Frage aufgeworfen worden, mit welchem Rechte der Berechnung der Elektronenbahnen im Atom die „spezielle Relativitätstheorie" zugrunde gelegt wird. Eine Antwort darauf hat v. Laue[2]) gegeben, indem er zeigt, daß nach der Formel der „allgemeinen Relativitätstheorie" für das Schwerefeld einer elektrischen Punktladung — unter Berücksichtigung der numerischen Verhältnisse im Atom — keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen der speziellen und allgemeinen Relativitätstheorie zu erwarten sind.

Damit ist die Frage im Grunde erledigt. Trotzdem dürfte es nicht ohne Interesse sein, die Fragestellung ein wenig zu erweitern und die Bedingungen genau festzulegen, unter denen der Sommerfeldsche Ansatz eine ausreichende Annäherung an die Forderungen der allgemeinen Relativitätstheorie darstellt. Eine solche Untersuchung drängt sich schon darum auf, weil, wie bekannt[3]), die Sommerfeldsche Rechnung, auf das Planetenproblem angewandt, einen viel zu kleinen Wert für die Perihelbewegung des Merkur liefert.

Wir untersuchen die Bewegung eines „kleinen Körpers" von der Masse m und der Ladung $-e$ im Felde eines kugelsymmetrischen „großen Körpers" von der Masse M und der Ladung E. Wenn e hinreichend klein gegen E und ebenso m hinreichend klein gegen M angenommen wird, kann man den großen Körper als ruhend und das Schwerefeld als kugelsymmetrisch ansehen. Wählt man den Mittelpunkt von M zum

1) Vorbemerkung zu der Arbeit: J. Soldner, Ann. d. Phys. 65. S. 593. 1921. Man vgl. S. 599, Anm 2.

2) M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. II. Bd. Braunschweig 1921. S. 238. Außerdem Ann. d. Phys. 66. S. 283. 1921.

3) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1919. S. 329.

Nullpunkt eines Systems von räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ, so lautet der Ausdruck für die Maßbestimmung in gewöhnlichen C.G.S.-Einheiten:

$$(1) \qquad ds^2 = f^2\,dt^2 - h^2\,dr - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,d\varphi^2),$$

wobei

$$(2) \qquad \left(\frac{f}{c}\right)^2 = \frac{1}{h^2} = 1 - \frac{2\varkappa M}{r} + \frac{\varkappa}{c^2}\,\frac{E^2}{r^3}$$

ist, und $\varkappa = 7{,}42 \cdot 10^{-29}$ die durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c dividierte Gravitationskonstante bedeutet.[1])

Die Bewegungsgleichungen lauten nach der allgemeinen Relativitätstheorie im vorliegenden Fall:

$$(3) \qquad \mu\left(\frac{du_i}{ds} - \frac{1}{2}\,\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x^i}\,u^\alpha u^\beta\right) = -\frac{\varrho}{c}\,F_{ik}\,u^k, \quad (i = 0, 1, 2, 3);$$

dabei ist unter μ und ϱ die Massen- und Ladungsdichte des kleinen Körpers verstanden, und

$$(4) \qquad u^i = \frac{dx^i}{ds}, \qquad F_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i}$$

(φ_i = Komponenten des Viererpotentials)

gesetzt.[2]) Unter unseren Voraussetzungen ist außerdem

$$(5) \qquad \varphi_0 = \frac{E}{r}; \quad \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0.$$

Definieren wir mit Weyl (a. a. O. S. 201) Masse und Ladung des kleinen Körpers durch die Gleichungen

$$(6) \qquad m\,ds = \mu\,dx; \quad -e\,ds = \varrho\,dx \quad (dx = dx^0\,dx^1\,dx^2\,dx^3),$$

so erhalten wir aus (3) durch Multiplikation mit $\frac{dx}{ds}$

$$(7) \qquad m\,\frac{du_i}{ds} = \frac{m}{2}\,\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x^i}\,u^\alpha u^\beta + \frac{e}{c}\,F_{ik}\,u^k, \quad (i = 0, 1, 2, 3).$$

Aus diesen Gleichungen beweist man zunächst in genau analoger Weise, wie beim Planetenproblem, daß die Bewegung

---

1) H. Weyl, Raum-Zeit-Materie, 4. Aufl. Berlin 1921. § 31 u. 32. M. v. Laue, a. a. O. § 25.

2) H. Weyl, a. a. O. S. 201. Der Faktor $1/c$ auf der rechten Seite von Gl. (3) mußte hinzugefügt werden, weil bei Weyl die Lichtgeschwindigkeit gleich 1 gesetzt ist.

in einer Ebene erfolgt.[1]) Diese Ebene wählen wir zur Koordinatenebene $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, setzen noch

$$x^0 = t, \quad x^1 = r, \quad x^2 = \varphi \tag{8}$$

und finden dann aus (1)

$$\begin{cases} ds^2 = f^2 dx^{0^2} - d\sigma^2 \\ d\sigma^2 = h^2 dr^2 + r^2 d\varphi^2 = h^2 dx^{1^2} + x^{1^2} dx^{2^2}. \end{cases} \tag{9}$$

Die nullte und zweite Gleichung (7) lassen sich einmal integrieren und liefern integriert den Energie- und Flächensatz in folgender Form:

$$c m f^2 \frac{dx^0}{ds} - \frac{eE}{r} = mc^2 + W = C_1 \tag{10}$$

$$c m r^2 \frac{d\varphi}{ds} = p. \tag{11}$$

Dabei ergibt sich für dx^0/ds aus (9) der Wert

$$\begin{cases} \frac{dx^0}{ds} = \frac{dt}{ds} = \frac{1}{\sqrt{f^2 - \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2}} \\ = \frac{1}{\sqrt{f^2 - \left[h^2\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]}}; \end{cases} \tag{12}$$

$d\sigma/dt$ ist die in natürlichen Längeneinheiten und kosmischer Zeit gemessene Geschwindigkeit des kleinen Körpers. Die Integrationskonstanten in (10) und (11) sind so bestimmt, daß die Gesamtenergie W verschwindet, wenn der kleine Körper in großer Entfernung vom großen ruht, und daß p bei sehr kleiner Geschwindigkeit und sehr großem r das natürlich gemessene Flächenmoment darstellt.

Die Gleichung (7) mit dem Zeiger $i = 1$ wird für das Folgende nicht gebraucht werden. Da sie aber physikalisch

---

1) Man kann den Beweis entweder so führen, daß man von Polarkoordinaten ausgeht und zeigt, daß $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ den Gleichungen (7) genügt (man vgl. v. Laue, a. a. O. S. 216), oder indem man bei kartesischen Koordinaten zur kontravarianten Form von (7) übergeht und daraus ableitet, daß $\frac{d^2x^1}{ds^2} : \frac{d^2x^2}{ds^2} : \frac{d^2x^3}{ds^2} = x^1 : x^2 : x^3$ ist (s. Weyl, a. a. O. S. 232).

nicht ohne Interesse ist, wollen wir sie dennoch aufstellen. Ersetzt man die Differentiationen nach s vermöge (12) durch solche nach t und fügt noch die ebenso behandelte Gleichung für $i = 2$ hinzu, so ergibt sich

$$(13)\qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}\left(m_r \dfrac{dr}{dt}\right) = \sum_1^4 K_\varkappa \\ \dfrac{d}{dt}\left(m_t r^2 \dfrac{d\varphi}{dt}\right) = 0. \end{cases}$$

Dabei bedeutet:

$$(14)\qquad \begin{cases} m_t = m c u^0 = \dfrac{m c}{\sqrt{f^2 - \left(\dfrac{d\sigma}{dt}\right)^2}} \\ m_r = m c u^0 h^2 = \dfrac{m c}{\sqrt{f^2 - \left(\dfrac{d\sigma}{dt}\right)^2}} \cdot \dfrac{1}{1 - \dfrac{2\varkappa M}{r} + \dfrac{\varkappa}{c^2}\dfrac{E^2}{r^2}}, \end{cases}$$

$$(15)\qquad \begin{cases} K_1 = -\dfrac{\varkappa c^2 m_t M}{r^3}\left[1 + \dfrac{h^4}{c^2}\left(\dfrac{dr}{dt}\right)^2\right], \\ K_2 = \dfrac{\varkappa m_t E^2}{r^3}\left[1 + \dfrac{h^4}{c^2}\left(\dfrac{dr}{dt}\right)^2\right], \\ K_3 = m_t r \left(\dfrac{d\varphi}{dt}\right)^2, \qquad K_4 = -\dfrac{eE}{r^2}. \end{cases}$$

Die linken Seiten von (13) zeigen, daß man eine radiale und eine tangentiale „Masse der Bewegung" zu unterscheiden hat[1]); dieser Unterschied bleibt auch bestehen, wenn die beiden Körper ungeladen sind. (An der Erdoberfläche beträgt der Unterschied etwa $1{,}6 \cdot 10^{-9}$). Die Gesamtkraft in Richtung der Verbindungslinie läßt sich als Summe von vier Bestandteilen darstellen: K_1 entspricht der Newtonschen Attraktionskraft und ist angenähert proportional r^{-2}, K_2 rührt von der Gravitationswirkung der Ladung E, ist abstoßend und angenähert proportional r^{-3}, K_3 ist die Zentrifugal- und K_4 die Coulombsche Kraft. Die ausgesprochenen Proportionalitäten gelten nur näherungsweise, erstens weil die tangentiale Masse an Stelle der Ruhmasse eingeht und zweitens weil r nicht den natürlich gemessenen Abstand darstellt; außerdem haben K_1 und K_2 Zusatzglieder, die vom Quadrat der Radialgeschwindigkeit abhängen.

1) Zu diesem Punkte vergleiche man eine demnächst erscheinende Notiz des Verfassers.

In ähnlicher Weise läßt sich die Gesamtenergie W in vier Summanden zerlegen

$$(16)\quad \begin{cases} W = \sum_1^4{}_\nu W_\nu \\ W_1 = m c^2 \left(\dfrac{c}{\sqrt{f^2 - \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2_0}} - 1 \right), \quad W_2 = -\dfrac{2\varkappa c^2 m_t M}{r}, \\ W_3 = \dfrac{\varkappa m_t E^2}{r^2}, \qquad\qquad W_4 = -\dfrac{eE}{r}. \end{cases}$$

W_1 ist die Verallgemeinerung des bekannten Ausdrucks für die Energie eines bewegten Teilchens in der speziellen Relativitätstheorie, W_2 rührt von der „Anziehung der Massen", W_4 von der Anziehung der Ladungen und W_3 von der abstoßenden Gravitationswirkung zwischen der Ladung E und der Masse m her. Die Trennung in kinetische und potentielle Energie läßt sich nicht mehr durchführen, denn einerseits hängt m_t von der Geschwindigkeit ab, andrerseits enthält W_1 noch „potentielle" Glieder, die mit W_2 und W_3 koordiniert sind.

Sowohl bei den Kräften, wie bei den Energien fehlt ein K_2 bzw. W_3 analoges Glied, das proportional Me^2 wäre; das liegt offenbar an der Vorzugsstellung, die wir M eingeräumt haben. —

Wir kehren zu den Gleichungen (10) und (11) zurück, deren Behandlung sich genau in derselben Weise durchführen läßt, wie beim Planetenproblem.[1]) Man bringe in (10) das Glied eE/r auf die rechte Seite und quadriere die Gleichung; führt man dann gemäß (9) die Substitution

$$(17)\qquad \left(f\frac{dx^0}{ds}\right)^2 = 1 + h^2\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2$$

aus, so ergibt sich

$$(18)\quad \begin{cases} c^2 m^2 f^2 \left(1 + h^2\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2\right) \\ \qquad = C_1{}^2 + 2C_1\dfrac{eE}{r} + \dfrac{e^2E^2}{r^2}. \end{cases}$$

---

1) Wir schließen uns an die Rechnung bei H. Weyl, a. a. O. S. 232, 233 an.

Ersetzt man nun hier f, h und $d\varphi/ds$ durch ihre Werte aus (2) und (11) und substituiert die neue Variable

$$\varrho = \frac{1}{r}, \tag{19}$$

so erhält man schließlich — unter nochmaliger Verwendung von (11) —

$$\begin{cases} \left(\frac{cm}{p\varrho^2}\cdot\frac{d\varrho}{ds}\right)^2 = \left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = -\mathsf{E} + 2R\varrho \\ \quad -(1+\delta_1-\delta_2)\varrho^2 + \frac{2\delta_3}{3}\varrho^3 - \frac{\delta_4}{2}\varrho^4. \end{cases} \tag{20}$$

Die eingeführten Konstanten haben dabei folgende Bedeutung:

$$\begin{cases} -\mathsf{E} = \frac{W^2}{c^2p^2} + \frac{2mW}{p^2}, \quad R = \frac{meE}{p^2}\left(1 + \frac{W}{mc^2} + \delta_5\right), \\ \delta_1 = \varkappa\left(\frac{mE}{p}\right)^2, \quad \delta_2 = \left(\frac{eE}{cp}\right)^2, \quad \delta_3 = 3\varkappa M, \\ \delta_4 = \frac{2\varkappa E^2}{c^2}, \quad \delta_5 = \frac{\varkappa c^2 mM}{eE}. \end{cases} \tag{21}$$

Gleichung (20) zeigt, daß ϱ sich als elliptisches Integral in Funktion von φ darstellen läßt, und daß unser Problem vollständig durch elliptische Funktionen gelöst werden kann, wie es Weyl gelegentlich bereits angegeben hat.[1]) Für unsere Zwecke wird es genügen, einige Sonderfälle zu betrachten, und zwar erweist es sich als bequemer, von der Gleichung auszugehen, welche aus (20) durch Differentiation hervorgeht:

$$\frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} = R - (1+\delta_1-\delta_2)\varrho + \delta_3\varrho^2 - \delta_4\varrho^3. \tag{22}$$

I. *Sonderfall.* Die Abweichungen der zu untersuchenden Bewegung von der klassischen Theorie sind, wie die Gleichungen (13) bis (15) zeigen, von zweierlei Art; sie rühren teils von der relativen Lage der beiden Massen her, teils von der Geschwindigkeit des bewegten Körpers. Der „Lageeinfluß" äußert sich in dem Auftreten der Funktionen f und h, der Geschwindigkeitseinfluß in $d\sigma/dt$ und dr/dt. Macht man die einschränkende Annahme, daß der Einfluß der Lage gegen den der Geschwindigkeit verschwinden soll, so gelangt man zu den

1) H. Weyl, Ann. d. Phys. 54. S. 117. 1917. Vgl. S. 134.

Verhältnissen der speziellen Relativitätstheorie. Um den Sommerfeldschen Ansatz zu gewinnen, muß man außerdem noch fordern, daß die elektrostatische Anziehung groß gegen die Gravitationswirkungen sein soll.

Es genügt also nicht, vorauszusetzen, daß die beiden Zahlen

$$g_1 = \frac{2\varkappa M}{r} \quad \text{und} \quad g_2 = \frac{\varkappa}{c^2}\frac{E^2}{r^2},$$

welche die Abweichungen von der euklidischen Metrik bestimmen, in demjenigen Gebiet, in dem die Bewegung stattfindet, klein gegen 1 sein sollen. Es müssen vielmehr die beiden folgenden Annahmen gemacht werden:

1. Die Zahlen g_1 und g_2 sollen klein sein gegen v^2/f^2, wo $v = d\sigma/dt$ die Bahngeschwindigkeit bedeutet, d. h.

$$g_3 = \frac{2\varkappa M}{r} : \frac{v^2}{f^2} \ll 1, \quad g_4 = \frac{\varkappa}{c^2}\frac{E^2}{r^2} : \frac{v^2}{f^2} \ll 1. \tag{23}$$

2. Die Energiebeträge W_2 und W_3, welche von der Gravitationswirkung der Masse M und ihrer Ladung E herrühren, sollen gegen die Energie der elektrostatischen Anziehung zu vernachlässigen sein, d. h.

$$g_5 = \frac{W_2}{W_4} \ll 1, \quad g_6 = \left|\frac{W_3}{W_4}\right| \ll 1. \tag{24}$$

Da v stets kleiner als f sein muß, folgt aus der ersten Annahme zunächst, daß auch g_1 und g_2 selbst kleine Zahlen sein müssen. Daher wird $f = c$ und $h = 1$ und aus Gl. (14) ergibt sich

$$m_t = m_r = \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{25}$$

Das Flächenintegral (zweite Gl. (13) bzw. Gl. (11)) wird

$$\frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}} r^2 \frac{d\varphi}{dt} = p, \tag{26}$$

und der Energiesatz (Gl. (16))

$$W = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) - \frac{eE}{r}. \tag{27}$$

Das sind aber genau die Gleichungen, von denen Sommerfeld ausgeht.[1]) Unter den gleichen Annahmen verschwinden

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 1. 1916. Abschn. II, § 1.

aber auch in der Bahngleichung (22) die Glieder mit δ_1, δ_3, δ_4 und δ_5 als Faktor neben den übrigen, und es bleibt

$$\frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} + \varrho\left[1 - \left(\frac{eE}{pc}\right)^2\right] = \frac{eEm}{p^2}\left(1 + \frac{W}{mc^2}\right). \tag{28}$$

Das ist wiederum die Gleichung, zu der auch Sommerfeld gelangt, und es folgt daraus, daß die von ihm berechneten Bahnen unter den ausgesprochenen Voraussetzungen aus der allgemeinen Relativitätstheorie hervorgehen.

Die Lösung von (28) können wir aus der Sommerfeldschen Arbeit übernehmen; es ergibt sich

$$\varrho = \frac{1}{r} = C(1 + \varepsilon\cos\gamma\varphi) \tag{29}$$

mit den Abkürzungen

$$\gamma^2 = 1 - \left(\frac{eE}{pc}\right)^2, \qquad C = \frac{eEm}{\gamma^2 p^2}\left(1 + \frac{W}{mc^2}\right). \tag{30}$$

Die Bahn ist also, wenn die Exzentrizität ε kleiner als 1 ist, eine Ellipse mit Perihelbewegung; das Vorrücken des Perihels beträgt für jeden Umlauf

$$\Delta\varphi = 2\pi\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right), \tag{31}$$

oder, wenn δ_2 als klein vorausgesetzt wird,

$$\Delta'\varphi = \pi\left(\frac{eE}{pc}\right)^2, \qquad \delta_2 \ll 1. \tag{31a}$$

Es ist nun zu untersuchen, inwiefern unsere Voraussetzungen (1) und (2) bei der Bewegung der Elektronen im Atom erfüllt sind. Wir betrachten die Verhältnisse im Uranatom, weil für dieses einerseits die größten Abweichungen zu erwarten, andrerseits die Voraussetzungen unserer Rechnung am genausten erfüllt sind.

Schon v. Laue hat darauf hingewiesen (a. a. O. S. 238), daß g_1 und g_2 außerordentlich kleine Zahlen sind; dasselbe gilt aber auch von g_3 bis g_6. Betrachten wir zunächst ein Elektron auf dem innersten Ringe, so ist zu setzen:

$$e = 4{,}8\cdot10^{-10}, \qquad m = 9{,}0\cdot10^{-28},$$
$$E = 4{,}4\cdot10^{-8}, \qquad M = 3{,}9\cdot10^{-22};$$

unter Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit findet man

$$r = 4{,}3 \cdot 10^{-11}, \qquad \frac{v}{c} = 0{,}67.$$

Mit diesen Werten wird[1]):

$$g_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-39}, \qquad g_2 = 8{,}7 \cdot 10^{-44},$$
$$g_3 = g_5 = 3{,}0 \cdot 10^{-39}, \qquad g_4 = g_6 = 1{,}9 \cdot 10^{-43}.$$

Zieht man andere Elektronenbahnen mit beliebigen azimutalen und radialen Quantenzahlen n bzw. n' in Betracht, so zeigen die Sommerfeldschen Formeln[2]), daß die größten Abweichungen auftreten, wenn $n = 1$ und n' (und damit die Exzentrizität) groß ist. Eine eingehende Diskussion ergibt, daß sich die oben gegebenen Werte für g_1 bis g_6 höchstens mit den Faktoren 2,7, 7,3, $1{,}8/_{1-\varepsilon}$, 1,4, 2,0 und 5,3 multiplizieren können. Es kann sich also nur g_3 erheblich vergrößern, aber auch diese Zahl bleibt bei den in der Atomtheorie vorkommenden Exzentrizitäten noch immer sehr klein. Die Bedingungen 1) und 2) sind also mit jedem wünschenswerten Grade von Genauigkeit erfüllt.[3])

Es sind nun noch einige Worte darüber zu sagen, inwieweit die Voraussetzungen der *hier* gegebenen Rechnung bei der Anwendung auf die Atomtheorie erfüllt sind. Die Annahme $m \ll M$ trifft in allen Fällen, selbst beim Wasserstoffatom, mit genügender Genauigkeit zu, wenn auch natürlich die Mitbewegung des Kerns nicht berücksichtigt werden kann. Dagegen ist die Forderung $e \ll E$ bei den Elementen mit niedriger Ordnungszahl verletzt, und die von der Gravitationswirkung der Ladungen herrührende Modifikation des Schwerefeldes kann nicht mehr kugelsymmetrisch sein. Nun zeigen aber die oben angegebenen Zahlen, daß für die in Frage kommenden

---

1) Bei Kreisbahnen fallen die Bedingungen 1) und 2) wegen der Beziehung $m r v^2 = e E \sqrt{1 - \beta^2}$ zusammen.

2) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 5. Kap. § 2. Bei der Abschätzung der Zahlen g_3 bis g_6 ist zu beachten, daß g_3 im Aphel, g_4 bis g_6 dagegen im Perihel ihre größten Werte erreichen.

3) Das gilt nicht mehr für den von Sommerfeld untersuchten Grenzfall spiralförmiger Bahnen. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 1. 1916. II. § 3.

Abstände r selbst beim Uran die Gravitationswirkung der Ladung gegen diejenige der Masse klein ist.[1]) Dieser Unterschied verstärkt sich noch erheblich bei Atomen mit niedriger Ordnungszahl N, denn der Quotient

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{g_3}{g_4} = \frac{g_5}{g_6}$$

ist näherungsweise proportional N^{-2}. Es ist also statthaft, die Gravitationswirkung der Ladungen überhaupt zu vernachlässigen und das Schwerefeld nach wie vor als kugelsymmetrisch anzusehen, so daß auch alle gezogenen Folgerungen zu Recht bestehen bleiben.

Will man andrerseits den Sommerfeldschen Ansatz auf die Planetenbewegung anwenden, so ist in den Gleichungen (27) bis (30) eE durch $\varkappa c^2 m M$ zu ersetzen. Man darf dann ferner in dem Ausdruck (30) für C den Faktor γ^2 und den Summanden W/mc^2 unterdrücken und findet (unter a die große Halbachse verstanden)

31 b) $$\Delta'' \varphi = \pi \varkappa M C = \frac{\pi \varkappa M}{a(1-\varepsilon^2)}.$$

Das ist nur der sechste Teil des Einsteinschen Wertes für die Perihelbewegung (s. o. S. 212). Unsere Rechnung zeigt aber auch, warum in diesem Falle die Formel (31 b) keine ausreichende Annäherung darstellt. Es ist zwar immer noch g_1 eine sehr kleine Zahl, aber die Bedingung $g_3 \ll 1$[2]) ist nicht erfüllt. (Für den Merkur ist z. B. $g_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$, aber $g_3 = 2{,}0$.) In der Tat kann diese Bedingung gar nicht erfüllt sein, wenn es sich um näherungsweise elliptische Bahnen handelt; denn sie ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die potentielle Energie $\varkappa c^2 m M/r$ klein sein soll gegen die kinetische $mv^2/2$, während für eine elliptische Bahn letztere kleiner sein muß als erstere.

Lenards Frage, „warum beim Merkur die ‚allgemeine Relativitätstheorie' gelten solle, während bei den Elektronenbahnen im Atom ... nur die ‚spezielle Relativitätstheorie' ...

---

1) Denn es ist $\frac{g_1}{g_2} = \frac{g_3}{g_4} = \frac{g_5}{g_6} = 1{,}6 \cdot 10^4$.

2) Die anderen Bedingungen kommen für ungeladene Körper in Fortfall.

richtige Resultate liefert", findet also — wie schon v. Laue betont hat — ihre sehr einfache Antwort. Selbstverständlich ist für beide Fälle die allgemeine Theorie maßgebend, aber nur bei den Elektronenbahnen im Atom ist die spezielle Theorie eine genügende Annäherung, dort allerdings bis in alle Einzelheiten der Bewegung.

Bei dieser Gelegenheit möge eine Bemerkung allgemeineren Inhalts ihren Platz finden, die ohne Mühe mit Hilfe der Gleichungen (7) begründet werden kann. Die spezielle Relativitätstheorie liefert immer dann eine ausreichende Annäherung für die Bewegung eines Massenpunktes unter der Wirkung von beliebigen Kräften, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind. Erstens müssen die Abweichungen der $g_{\mu\nu}$ von ihren pseudoeuklidischen Normalwerten klein gegen $(v/c)^2$ sein, und zweitens müssen diejenigen Kräfte, welche von eben diesen Abweichungen herrühren (und für welche das Newtonsche Attraktionsgesetz eine erste Näherung liefert) gegen die sonstigen Kräfte verschwinden.

II. *Sonderfall.* Wir verfolgen nunmehr die Annahme, daß die Bahn des kleinen Körpers nahezu kreisförmig sei und setzen zur Behandlung dieses Falles in Gleichung (22)

$$\varrho = R_0 + \xi, \tag{32}$$

wo R_0 konstant und ξ von erster Ordnung klein sein soll. Damit ergibt sich für R_0 die kubische Gleichung

$$\delta_4 R_0^3 - \delta_3 R_0^2 + (1 + \delta_1 - \delta_2) R_0 - R = 0. \tag{33}$$

Diese Gleichung liefert unter allen Umständen mindestens eine positive reelle Wurzel; sind die δ insbesondere kleine Zahlen, so ergibt sich

$$R_0 = (1 - \delta_1 + \delta_2) R + \delta_3 R^2 - \delta_4 R^3. \tag{34}$$

Die Berücksichtigung der Glieder erster Ordnung liefert folgende Differentialgleichung für ξ:

$$\frac{d^2\xi}{d\varphi^2} + \gamma'^2 \xi = 0 \tag{35}$$

mit der Abkürzung

$$\gamma'^2 = 1 + \delta_1 - \delta_2 - 2\delta_3 R_0 + 3\delta_4 R_0^2. \tag{36}$$

Das Integral läßt sich, wenn für $\varphi = 0$ auch

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} = \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} = 0$$

gefordert wird, in der Form

$$\xi = R_0 \varepsilon \cos \gamma' \varphi, \quad \varepsilon \ll 1, \tag{37}$$

darstellen. Demnach wird die gesuchte Lösung

$$\varrho = R_0 (1 + \varepsilon \cos \gamma' \varphi). \tag{38}$$

Die zweite Integrationskonstante ε ist noch so zu bestimmen, daß dem Energieintegral (10) genügt wird. Die Rechnung gestaltet sich am einfachsten, wenn man die Lösung (38) in (20) einsetzt und ε durch E ausdrückt; dabei brauchen nur Glieder erster und zweiter Ordnung in ε berücksichtigt zu werden, und es genügt, die Rechnung für den Wert $\varphi = 0$ durchzuführen. Man findet so

$$\varepsilon^2 = \frac{-\mathsf{E} + 2R R_0 - (1 + \delta_1 - \delta_2) R_0^2 + 2\delta_3 R_0^3/3 - \delta_4 R_0^4/3}{(1 + \delta_1 - \delta_2) R_0^2 - 2\delta_3 R_0^3 + 3\delta_4 R_0^4}. \tag{39}$$

Natürlich muß E, d. h. also nach Gl. (21) W und p, so vorgegeben sein, daß sich ε als kleine reelle Zahl ergibt, wenn die vorstehende Rechnung Gültigkeit haben soll.

Die Lösung (38) zeigt, daß auch in dem jetzt behandelten Sonderfall nahezu kreisförmiger Bahnen diese aus Ellipsen mit Perihelbewegung bestehen. Der Betrag der Perihelbewegung ergibt sich, wenn man γ' aus (36) statt γ in (31) einführt. Nimmt man insbesondere an, daß die δ kleine Zahlen — d. h. also die Abweichungen von der klassischen Theorie gering — sind, so findet man

$$\Delta \varphi = \Delta_1 \varphi + \Delta_2 \varphi + \Delta_3 \varphi \tag{40}$$

mit der Bedeutung

$$\begin{cases} \Delta_1 \varphi = \pi \left(\dfrac{eE}{cp}\right)^2, \\ \Delta_2 \varphi = 6\pi \varkappa M R_0 = \dfrac{6\pi \varkappa M}{a(1 - \varepsilon^2)}, \quad (a = \text{halbe große Achse}), \\ \Delta_3 \varphi = -\pi \varkappa E^2 \left(\dfrac{m^2}{p^2} + \dfrac{6R_0^2}{c^2}\right). \end{cases} \tag{41}$$

Der erste Summand $\Delta_1 \varphi$ ist der Betrag, den die Sommerfeldsche Rechnung für die Perihelbewegung liefert (s. Gl. (31a)),

$\Delta_2 \varphi$ ist der Wert, den Einstein für die Planetenbewegung berechnet hat, und $\Delta_3 \varphi$ ist eine Perihelbewegung in entgegengesetztem Sinne, die von der Gravitationswirkung der Ladung E herrührt. Es hängt natürlich von den numerischen Verhältnissen ab, ob einer der drei Summanden die anderen überwiegt; für $E = 0$ bleibt nur der Einsteinsche Wert übrig.

III. *Sonderfall.* In den beiden bisher betrachteten Fällen bestand die einzige Abweichung von der Ellipsenbahn in der hinzukommenden Perihelbewegung. Im allgemeinen ist das nicht der Fall, auch nicht, wenn die Abweichungen von der klassischen Theorie als klein vorausgesetzt werden. Diese Annahme wollen wir im folgenden machen und außerdem, um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, die beiden Körper als ungeladen voraussetzen. Dann wird $\delta_1 = \delta_2 = \delta_4 = \delta_5 = 0$ und aus (20) entsteht die bekannte Gleichung der Planetenbahnen in der allgemeinen Relativitätstheorie:

$$(42) \qquad \begin{cases} \left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = -\mathsf{E} + 2R\varrho - \varrho^2 + 2\varkappa M \varrho^3 \\ R = \frac{\varkappa c^2 m^3 M}{p^2}. \end{cases}$$

Wir knüpfen wieder an die (22) entsprechende Gleichung

$$(43) \qquad \frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} = R - \varrho + 3\varkappa M \varrho^2$$

an. Das letzte Glied stellt die Abweichungen von der Newtonschen Theorie dar, und da diese klein sein sollen, kann man die Lösung von (43) in der Form ansetzen

$$(44) \qquad \varrho = \varrho_0 + \varrho_1 \varkappa M + \varrho_2 (\varkappa M)^2 + \ldots$$

Trägt man das in (43) ein und setzt die Koeffizienten gleich hoher Potenzen von M einander gleich, so erhält man lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten und rechtem Glied, die sich der Reihe nach integrieren lassen. Wir beschränken uns auf die Berechnung von ϱ_0 und ϱ_1. Die von M freien Glieder liefern die Newtonsche Lösung

$$(45) \qquad \varrho_0 = R(1 + \varepsilon_0 \cos\varphi),$$

wobei sich ε_0 aus (42) wie in der klassischen Theorie zu

$$(46) \qquad \varepsilon_0^2 = 1 - \frac{\mathsf{E}}{R^2}$$

bestimmt. Über die zweite Konstante ist so verfügt, daß $\varphi = 0$ die Lage des Perihels ist.

Die Glieder erster Ordnung ergeben:

$$\frac{d^2\varrho_1}{d\varphi^2} + \varrho_1 = 3R^2(1 + \varepsilon_0 \cos\varphi)^2, \tag{47}$$

oder integriert

$$\left\{\begin{array}{l} \varrho_1 = c_1 \cos\varphi + c_2 \sin\varphi + 3R^2 \\ \left[1 + \varepsilon_0 \cos\varphi + \varepsilon_0 \varphi \sin\varphi + \frac{\varepsilon_0^2}{6}(3 - \cos 2\varphi)\right]. \end{array}\right. \tag{48}$$

Die Integrationskonstanten c_1 und c_2 sind wieder aus den Forderungen zu bestimmen, daß $d\varrho_1/d\varphi$ für $\varphi = 0$ verschwindet, und daß $\varrho = \varrho_0 + \varkappa M \varrho_1$ in (42) eingesetzt, den richtigen Wert für E liefert. Das Ergebnis der Rechnung läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{r} = \varrho = \varrho_0 + \varrho_1 \varkappa M = R'(1 + \varepsilon' \cos\varphi) + Z_1 + Z_2. \tag{49}$$

Dabei haben die neu eingeführten Größen folgende Bedeutung:

$$\left\{\begin{array}{l} R' = R\left[1 + 3\varkappa M R\left(1 + \frac{\varepsilon_0^2}{2}\right)\right], \\ \varepsilon' = \varepsilon_0\left[1 + \varkappa M R\left(\frac{1}{\varepsilon_0^2} - \frac{3\varepsilon_0^2}{2}\right)\right], \\ Z_1 = 3\varkappa M \varepsilon_0 R^2 \varphi \sin\varphi, \\ Z_2 = -\frac{1}{2}\varkappa M \varepsilon_0^2 R^2 \cos 2\varphi. \end{array}\right. \tag{50}$$

Bei voller Berücksichtigung der Abweichungen erster Ordnung stellt also (48) — wenn $\varepsilon' < 1$ vorausgesetzt wird — eine Bahn dar, die in drei Beziehungen von der Ellipse (45) abweicht. Erstens sind die Konstanten R und ε_0 um kleine Beträge geändert. Zweitens findet Perihelbewegung statt; es läßt sich nämlich leicht zeigen[1]), daß Z_1 die Einsteinsche Perihelbewegung (Gl. (41) Formel für $\Delta_2 \varphi$) darstellt. Drittens aber bedeutet Z_2 eine Änderung der Form, die sich in Gestalt einer Welle mit vier Knoten über die Ellipse lagert.

Nur wenn die Exzentrizität ε_0 klein ist, verschwindet Z_2 neben Z_1. Das Glied Z_2 bewirkt bei der Planetenbewegung

1) Indem man $\Delta\varphi$ aus der Forderung

$$\varrho(\varphi) = \varrho(\varphi + 2\pi + \Delta\varphi)$$

bestimmt.

eine maximale Verlängerung des Radiusvektors im Aphel vom Betrage $\frac{\varkappa M \varepsilon_0^2}{2(1-\varepsilon_0)^2} = \frac{7{,}2 \cdot 10^4 \cdot \varepsilon_0^2}{(1-\varepsilon_0)^2}$ und bleibt also auch beim Merkur weit unter der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Zusammenfassung.

Es wird die Bewegung eines Probekörpers von kleiner Masse und geringer elektrischer Ladung im Felde einer großen Masse mit starker Ladung untersucht. Die Bewegungsgleichungen werden auf Grund der allgemeinen Relativitätstheorie aufgestellt, daraus die Differentialgleichung der Bahn gewonnen und in drei Sonderfällen behandelt.

1. Sind die Glieder, welche die Abweichungen von der euklidischen Metrik bestimmen, klein gegen $(v/c)^2$, ist ferner die elektrische Anziehung groß gegen die Gravitationswirkungen, so gehen die Gleichungen in den Sommerfeldschen Ansatz über. Die genannten Voraussetzungen sind für die Bewegung der Elektronen im Atom mit außerordentlicher Genauigkeit erfüllt. Bei der Anwendung auf das Planetenproblem bleibt nur die erste Bedingung bestehen und ist dann nicht erfüllt.

2. Bei nahezu kreisförmiger Bahn ergeben sich Ellipsen mit Perihelbewegung; letztere setzt sich aus drei Summanden zusammen, die von der Massengravitation (Einsteinsche Formel), der Anziehung der Ladungen (Sommerfeldsche Formel) und der Gravitationswirkung der Zentralladung herrühren.

3. Werden die Ladungen vernachlässigt und die Abweichungen erster Ordnung voll berücksichtigt, so ergibt sich außer der Einsteinschen Perihelbewegung eine Formänderung, die sich als Welle mit vier Knoten über die Ellipse lagert und die nur bei kleiner Exzentrizität verschwindet.

Leipzig, im Februar 1922.

(Eingegangen 28. Februar 1922.)

4. *Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Erste Mitteilung);* *von G. Borelius und F. Gunneson.*

§ 1. Einleitung.

Wir wollen im folgenden einige vorläufige Resultate betreffend Umwandlungen in Eisen und Eisenlegierungen vorlegen, die mit einer thermoelektrischen Untersuchungsmethode gewonnen sind. Die Methode besteht darin, daß man die Eisenproben auf verschiedene Temperaturen erhitzt und dann schnell abkühlt, wonach die Thermokraftänderungen bei Zimmertemperatur gemessen werden. Diese Thermokräfte als Funktion der Erhitzungstemperaturen werden dann die Grundlage für Schlüsse betreffend das Vorhandensein von Umwandlungen bilden. Der eine von uns[1]) hatte schon früher beobachtet, daß in dieser Weise in der Nähe von den bekannten Umwandlungen in Eisen und Nickel kräftige Unstetigkeiten hervortreten. Jetzt zeigen aber nähere Untersuchungen an Eisen, daß dies sehr häufig auch in anderen Temperaturgebieten vorkommt, und es tritt eine ganze Reihe Umwandlungen unbekannter Art zutage.

Die Untersuchungen sind zunächst an technischen Eisenproben ausgeführt worden, die wir von den Eisenwerken in Hagfors und Surahammar erhalten haben. Besonders sind wir Dr. R. Arpi in Hagfors für einige in einem Versuchsofen speziell hergestellten Proben zu Dank verpflichtet.

§ 2. Experimentelle Anordnungen.

Die Wärmebehandlung der Eisenproben geschah in einem in Fig. 1 gezeichneten Ofen, der eine für unsere Zwecke geeignete Konstruktion erhalten hatte. Der Kern ist ein 12 cm langer Hohlzylinder aus Eisen, der mit Chromnickeldraht bewickelt ist. Zunächst folgt eine Asbestpackung und äußerst ein wassergekühltes Metallrohr. Die Endstücken aus Topf-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 60. S. 351. 1919.

stein haben Ausbohrungen, die zu der Ausbohrung des Eisenzylinders genau passen. In dem Ofen wird ein Kupferzylinder eingelegt mit einer Ausbohrung für die Eisenproben, die erwärmt werden sollen. Ein Quarzrohr dient als Handhabe und als Schutz für die Drähte eines Thermoelementes, mit dem die Temperatur im Kupferzylinder gemessen wird.

Besonders wenn der Ofen mit Akkumulatorenstrom gespeist wurde, konnte die Temperatur einfach durch Regulieren der Stromstärke auch bei hohen Temperaturen leicht bis auf ein oder zwei Grad konstant gehalten werden. Dank der Wasserkühlung waren auch die Gleichgewichtstemperaturen

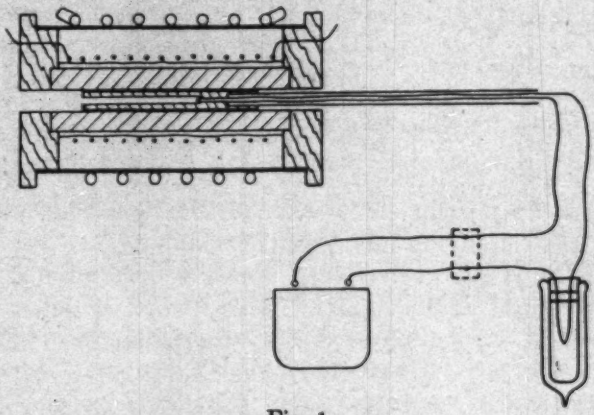


Fig. 1.

als Funktion der Stromstärke gut reproduzierbar, was die Handhabung des Ofens sehr erleichtert. Wenn eine Eisenprobe eingeführt werden sollte, wurde der Kupferzylinder einen Augenblick an das Ende des Ofens geschoben. Mit einer raschen Bewegung konnte die Probe später wieder aus dem Ofen in einem Gefäß mit Wasser geschleudert werden.

Fig. 2 zeigt die Anordnung für die Messung der Thermokräfte. Das Temperaturgefälle in den Eisenproben wird so erreicht, daß sie zwischen einem elektrisch geheizten kupfernen Tischchen und mehreren ringsum an einem kupfernen Zylinderring angebrachten und von ihm durch eine dünne Schicht isolierten Kupferzapfen befestigt werden. Alle diese Teile sind unten an dem Deckel eines Messinggefäßes angebracht, das, um die äußeren thermischen Verhältnisse noch konstanter zu

halten, auch von einem Gefäß mit Wasser umgeben ist. Der Galvanometer wird jeweils an zwei der äußeren konischen Enden der Zapfen angeschlossen, und mißt so die gegenseitige thermoelektromotorische Kraft von zwei eingesetzten Proben. Die Kontaktanordnungen an den Enden der Galvanometerleitung sind mit langen Handhaben versehen, um eine störende Einwirkung der Handwärme zu verhindern.

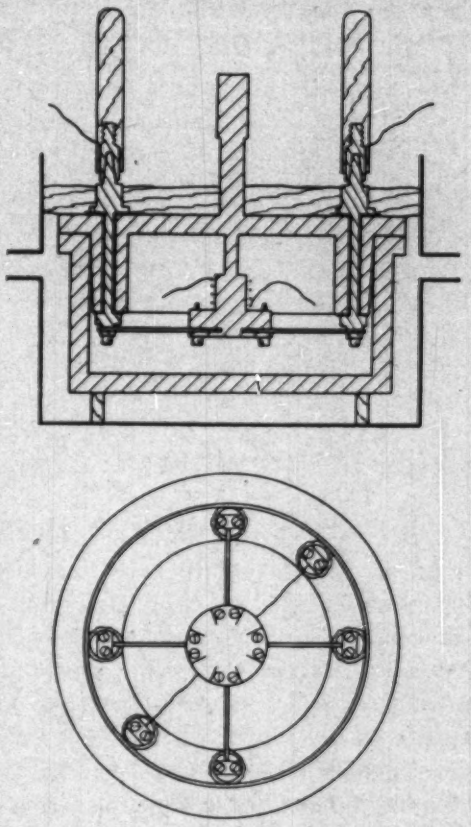


Fig. 2.

Bei den Messungen wurden die verschiedenen Proben einer Versuchsreihe nacheinander auf dieselbe Stelle im Apparate eingesetzt. An einer anderen Stelle befand sich ein geeigneter Vergleichsdraht. Dazu war noch ein Thermoelement aus Eisendrähten mit einer bekannten gegenseitigen Thermokraft von 0,39 Mikrovolt pro Grad eingesetzt. Bei jeder Messung an einer Drahtkombination wurde das Galvanometer nacheinander in beiden Richtungen angeschlossen und der doppelte, von allen Thermokräften im Galvanometerkreise befreite Ausschlag beobachtet. Die zu der untersuchten Drahtkombination und zu dem Vergleichselemente gehörigen Ausschläge α bzw. β wurden immer unmittelbar nacheinander gemessen, so daß die gesuchte Thermokraft aus $0{,}39\ \alpha/\beta$ berechnet werden konnte. Die Temperaturerhöhung des Tischchens betrug etwa 15°, und der thermische Endzustand war in weniger als zehn Minuten, nachdem der Heizstrom geschlossen war, erreicht.

§ 3. Reines Lancashireeisen.

Das reinste der uns zur Verfügung stehenden Eisen war ein in einem Versuchsofen umgeschmolzenes Lancashireeisen von der Zusammensetzung

Mn 0,04, Si 0,00, C 0,00, P 0,020 und S 0,005 Proz.

Das Schmelzstück wurde aufgesägt und kalt zu Viereckdraht von etwa 1,2 mm Kantbreite ausgewalzt.

Nach unseren Messungen an diesem Eisen sind in der Fig. 3 die Thermokräfte der erhitzten Proben gegen eine nicht erhitzte als Funktion der Erhitzungstemperatur eingetragen.

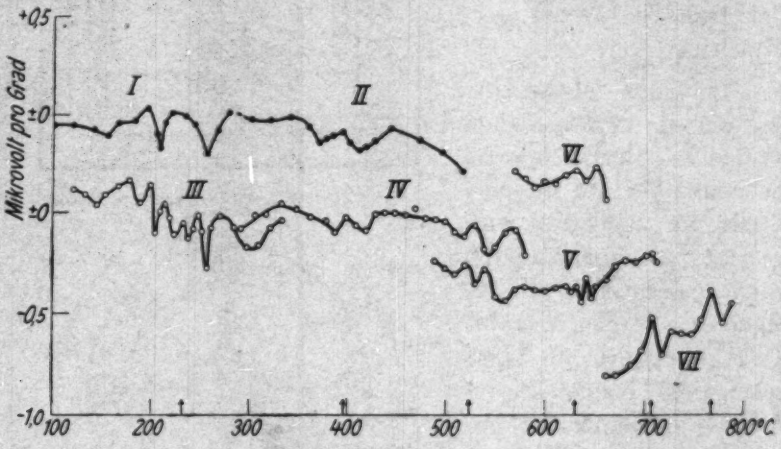


Fig. 3.

Bei den Kurven I und II (mit gefüllten Punkten) ist jede Probe nur zu einer bestimmten Temperatur erhitzt worden. Die Erhitzungen wurden aber mehrmals wiederholt, wobei im allgemeinen eine fortschreitende allmählich abnehmende Veränderung der Thermokraft beobachtet wurde. Wenn die Erhitzungen abgebrochen wurden, nach in alles 85 Minuten bei den tieferen Temperaturen (Kurve I) und 65 Minuten bei den höheren (Kurve II), war diese Veränderung während der letzten Erhitzung nicht mehr bedeutend.

Jede der übrigen Kurven III bis VII wurde mit einem einzigen Drahtstück aufgenommen, das nacheinander bei den verschiedenen Temperaturen, immer in der Richtung steigender Temperatur, erhitzt wurde. Vor der Aufnahme der verwickelten Kurve III müßten zwei orientierende Kurven aufgenommen

werden, um die geeigneten Erhitzungstemperaturen zu ermitteln. Die Erhitzungszeit war hier 30 Minuten bei den übrigen Kurven 15. Die Kurve VI bezieht sich zu der oberen Nullinie, III, IV, V und VII zu der unteren.

Man sieht, wie in diesen Kurven Gebiete, wo die Kurven ziemlich glatt verlaufen, mit solchen, wo sie deutliche Schwingungen und Unstetigkeiten aufweisen, abwechseln. Wenn auch die Formen und Lagen der Kurven von der Art der Aufnahme und von der Temperatur, bei der die Erhitzungen beginnen, sehr abhängig sind, treten doch die Unstetigkeiten in verschiedenen Kurven in denselben Temperaturgebieten auf. Hier geschieht ohne Zweifel eine Art von Umwandlung, die wir, da ihre Natur noch unbekannt ist, im folgenden als *Z*-Umwandlungen bezeichnen wollen. Die ungefähren Lagen der Umwandlungsgebiete sind unten in der Figur markiert worden.

§ 4. Siliciumlegiertes Eisen.

An einem siliciumlegierten Transformatorblech von der Zusammensetzung

Si 3,96, Mn 0,13, C 0,06, P 0,032 und S 0,015 Proz.,

wo der Kohlenstoff wahrscheinlich nur als Einschlüsse (Temperkohle) anwesend war, sind die Resultate der Fig. 4 gewonnen. Von dem Bleche wurden zuerst 3,5 cm breite Streifen ausgeschnitten und dann von diesen etwa 8 mm breite Probestücke mit einem scharfen Eisen abgehauen. Dies Verfahren wurde benutzt, um alle Biegungen der Streifen, die in diesem Eisen thermoelektrischen Bearbeitungseffekte hervorrufen, zu entweichen. Das Blech war nicht überall ganz homogen, die Thermokräfte von Probestücken, die weit voneinder abgehauen waren, waren zurzeit auch vor den Erhitzungen merklich verschieden. Wo dies der Fall war, wurden die Probestücke in der Reihenfolge numeriert, in der sie abgehauen waren, und wir ließen, soweit möglich, die Erhitzungstemperaturen in derselben Weise folgen. In den untersten Teilen der Kurve VIII, zwischen 80 und etwa 200°, ist, um Verbindung mit den oberen Teilen der Kurve zu gewinnen, die an einem anderen sehr homogenen Stück Blech aufgenommen worden ist, eine mit der Ordnungszahl lineare Korrektion eingeführt worden. In Kurve VIII sind die Probestücke parallel, in IX und X senkrecht zur Walzrichtung des Bleches genommen. Kurve VIII

wurde etwa einen Monat nach der Herstellung des Bleches ausgemessen, die Kurven IX und X ein Jahr später. In der Zwischenzeit ist eine sehr deutlich hervortretende Veränderung im Materiale vorgegangen. Die Erhitzungszeiten waren 15 Minuten mit Ausnahme für die niedrigsten Teile der Kurve IX, wo sie 45 Minuten betrugen.

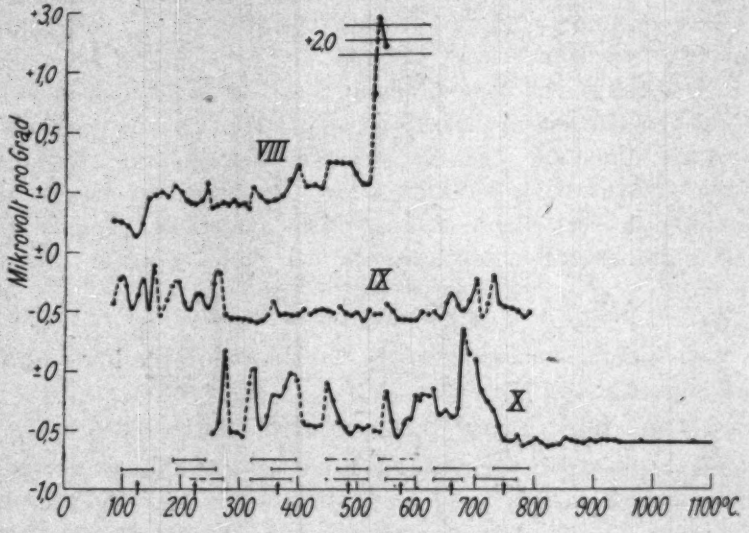


Fig. 4.

Die durch gestrichelte Linien ausgezeichneten Unstetigkeiten treten in der Kurve VIII besonders deutlich hervor. Der Sprung bei etwa 530° beträgt sogar nahe 3 Mikrovolt pro Grad. Die Kurven IX und X sind weniger einfach als VIII, und sind auch voneinander recht verschieden, was auf die thermoelektrische Inhomogenität des Materiales zurückzuführen ist. Die Kurven lassen die folgende Deutung wahrscheinlich erscheinen. Die U- oder W-förmigen Gebilde von der Länge 50—75° können als Umwandlungsgebiete aufgefaßt werden. Ihre Lagen für die drei Kurven sind unten in der Figur durch Striche anschaulich angegeben. Man sieht, wie trotz Verschiebungen von einigen Zehner Grade im wesentlichen Übereinstimmung zwischen den Umwandlungen in den drei Kurven besteht. Die Zwischengebiete zwischen diesen Umwandlungsgebieten sind um 300° und etwas oberhalb 400°, wo sie ausnahmsweise Platz genug für ihre volle Entwicklung haben,

durch nach unten schwach konkaven Kurvenstücken gekennzeichnet. Um unsere Deutung dem Leser anschaulich zu machen, sind die Übergänge zwischen Umwandlungs- und Zwischengebiete durch gestrichelte Linien angegeben. Die mittleren Punkte der Umwandlungsgebiete, aus den Lagen ihrer Endmaxima berechnet, sind unterst durch Pfeile angegeben. Man sieht, wie die Umwandlungen in Abständen von rund 100° wiederkehren. Oberhalb 800° treten sie nicht mehr deutlich hervor.

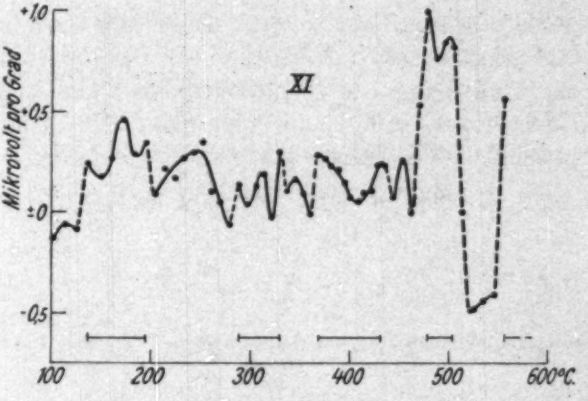


Fig. 5.

Die Kurve XI der Fig. 5 ist an einem Dynamoblech von der Zusammensetzung

Si 1,04, Mn 0,32, C 0,09, P 0,077 und S 0,054

aufgenommen. Der Kohlenstoff dürfte auch hier hauptsächlich als Temperkohle vorkommen. Das Material war ziemlich inhomogen, was wir durch Korrektionen, die mit der Ordnungszahl linear veränderlich waren, zu beseitigen versucht haben. Die Kurve läßt dieselbe Deutung zu, wie die der Fig. 4. Die Lagen der Umwandlungsgebiete sind unten in der Figur angegeben. Die Messungen wurden ebenso wie diejenigen, die zu der Kurve VIII führten, ziemlich bald nach der Herstellung des Materiales ausgeführt, und es ist auffallend, daß hier wie dort in der Nähe von 500° sehr kräftige Unstetigkeiten auftreten.

§ 5. Kohlenstoffhaltiges Eisen.

Wir haben noch einer Mehrzahl Eisensorten mit wechselnden Mengen von Ni, Mn, Si und C untersucht, und wir haben überall die Umwandlungserscheinungen wiedergefunden. Doch waren die Kurven oft so verwickelt, daß es nicht möglich war, die einzelnen Umwandlungsgebiete zu unterscheiden. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß, wie es öfters in technischen Eisen der Fall ist, mehrere der genannten Stoffe gleichzeitig in beträchtlichen Mengen zugegen waren. Da die meisten Kurven nichts wesentlich neues geben, teilen wir nur noch die Resultate mit, die an einem Eisen mit einer beträchtlichen Menge Kohlenstoff in Form von Karbid erhalten worden sind in der Umgebung der Temperatur, wo sich der Eisenkarbid in dem Eisen auflöst, der sogenannte Perlitpunkt oder A_1 bei etwa 700°. Das Eisen hatte die Zusammensetzung

Mn 0,42, Si 0,11, C 0,86, P 0,02 und S 0,01 Proz.

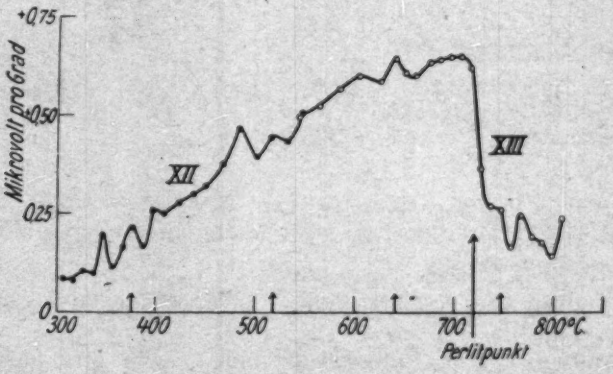


Fig. 6.

Bei der Aufnahme der niederen Kurve XII in Fig. 6 sind verschiedene Drahtstücke bei den verschiedenen Temperaturen benutzt worden, in der oberen Kurve XIII dagegen dasselbe Stück für die Aufnahme der ganzen Kurve. Der Perlitpunkt gibt sich durch eine kräftige Verschiebung der Kurve nach dem Negativen hin zu erkennen, also in einer ganz anderen Weise als die Z-Umwandlungen, von denen hier vier, wieder in einem Abstand von rund 100°, zu sehen sind.

§ 6. Zusammenfassung.

Wir haben bei Zimmertemperatur die Thermokräfte von Eisenproben gemessen, die bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und davon schnell abgekühlt worden waren. Die so erhaltenen Thermokraft-Temperaturkurven geben eine sehr empfindliche Analyse von befindlichen Umwandlungen, und zwar zeigen sie, daß in den untersuchten technischen Eisen eine ganze Reihe von Umwandlungen unbekannter Art auftreten, von denen im Temperaturgebiete zwischen 100 und 800° etwa sieben vorhanden sind.

Die Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Lund während Februar-September 1920 und Juli-September 1921 ausgeführt worden.

(Eingegangen 16. Februar 1922.)

5. *Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen. (Zweite Mitteilung);* *von G. Borelius.*

§ 1. Einleitung.

In einer ersten Mitteilung in diesen Annalen wurde über Untersuchungen berichtet, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. F. Gunneson über denselben Gegenstand ausgeführt hatte. Wir hatten für Eisen eine neue Analysenmethode geprüft, die darin besteht, daß ursprünglich gleiche Eisenproben während gleicher Zeiten auf verschiedene Temperaturen erwärmt und dann schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, wonach bei Zimmertemperatur ihre Thermokräfte, z. B. gegen eine nicht erwärmte Probe, gemessen werden. Die Erhitzungstemperaturen werden dabei so nahe aneinander gelegt, daß die Thermokraft-Temperaturkurve konstruiert werden kann. Aus Unstetigkeiten in diesen Kurven für die untersuchten technischen Eisenproben konnten wir schließen, daß hier eine ganze Reihe Umwandlungen unbekannter Art vorhanden sind. Die Erscheinungen waren aber in diesen technischen Eisensorten so wechselnd, daß keine sicheren Schlüsse über die Natur der Umwandlungen gezogen werden konnten. Um die Sache näher aufzuklären, schien es deshalb notwendig, die Messungen an besonders gut definierbaren Eisenproben fortzusetzen.

Die Firma W. C. Heraèus in Hanau, die seit einiger Zeit vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen herstellt, hat mir eine Reihe sehr reiner und homogener Eisen und Eisenlegierungen in Drahtform hergestellt, von denen einige jetzt untersucht worden sind. Ich ergreife hier die Gelegenheit, der Firma Heraeus, die mir die Eisenproben unter Selbstkostenpreis geliefert hat, und Fysiografiska Sällskapet in Lund, das die Untersuchung ökonomisch unterstützt hat, meinen Dank auszusprechen.

Die Anordnungen für die Wärmebehandlung der Drähte und für die Messung der Thermokräfte waren bei dieser Unter-

suchung dieselben, die in der früheren Mitteilung beschrieben worden sind. Die Messungen sind (mit Ausnahme von Kurve II) alle an 1 mm-Drähten ausgeführt, und jedes Drahtstück ist im allgemeinen nur einmal erhitzt worden. Die Erhitzungsdauer betrug immer 15 Minuten und die Messung der Thermokraft geschah etwa 10—15 Minuten nach der Abkühlung.

§ 2. Orientierende Untersuchungen an einem Eisen mit 0,5 Proz. Silicium.

An einer vakuumgeschmolzenen Legierung von Elektrolyteisen mit etwa 0,5 Proz. Si wurden die Messungen vorgenommen, deren Resultate durch die Kurven I—VI der Figg. 1 und 2 wiedergegeben sind. Die Thermokräfte beziehen sich alle auf dasselbe nicht erhitzte Stück des Drahtes.

Die Messungen an dem nicht besonders vorbehandelten Drahte gaben die Punkte, die um die kontinuierliche Kurve I herum liegen. Die Abweichungen von der Kurve sind von der Größenordnung 0,01 Mikrovolt pro Grad und sind wohl etwas größer, als die Fehler bei der Messung der Thermokraft sein können, aber doch so klein, daß keinerlei Schlüsse über etwaige Veränderungen im Materiale aus ihr gezogen werden können. Die Kurve II ist an einem auf halbem Querschnitt ausgezogenen Drahte erhalten und scheint ebenfalls ganz glatt zu verlaufen. Es war also nicht möglich Unstetigkeiten durch bloße Kaltbearbeitung hervorzurufen.

Es wird dann wahrscheinlich, daß die in technischen Eisen immer gefundenen Unstetigkeiten durch im Eisen gelöste Gase verursacht werden, was jetzt an der vakuumgeschmolzenen Eisenlegierung leicht bestätigt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde sie bei hohen Temperaturen dem Einfluß verschiedener Gase ausgesetzt. Ein Bündel aus 3,5 cm langen Drahtstücken wurde dabei in einem gasdurchströmten Quarzrohre in einem elektrischen Ofen erhitzt. Zwischen den Drähten, die bei der Erhitzung in der Mitte und an der Oberfläche des Bündels lagen, wurde nie ein wesentlicher Unterschied gefunden.

Drähte, die in trockenem Wasserstoff während 5 Stunden bei etwa 700° C gehalten waren, gaben die Kurve III. Es sind hier deutliche Unstetigkeiten vorhanden, die aber noch ziemlich kleine Amplituden von etwa 0,05 Mikrovolt pro Grad

aufweisen. Auch ist es schon bekannt[1]), daß Eisen bei der benutzten Temperatur aus einer Wasserstoffatmosphäre nur recht wenig von diesem Stoffe aufnehmen kann.

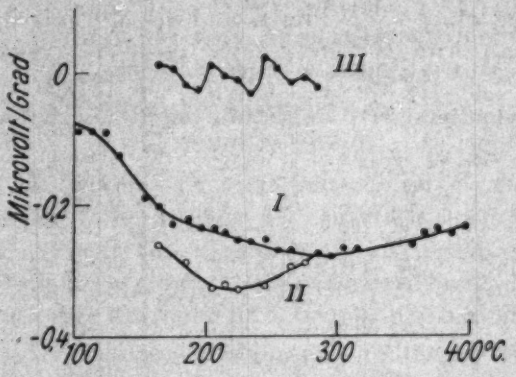


Fig. 1.

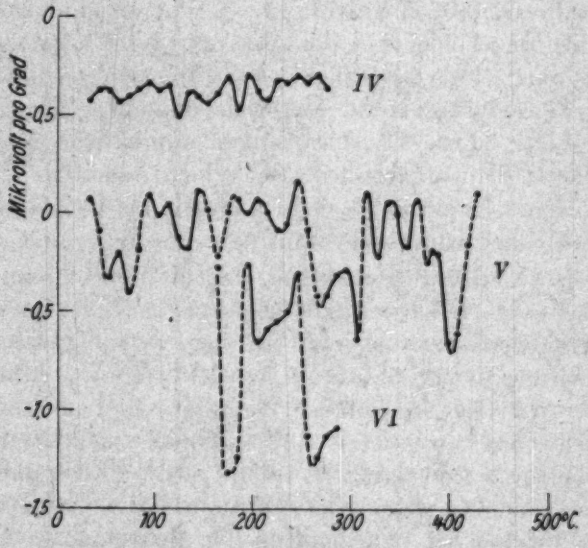


Fig. 2.

Bei Erhitzung in Leuchtgasatmosphäre wurden schon bei etwa 600 und nach 2,5 Stunden, wie aus Kurve IV zu sehen ist, viel größere Amplituden von etwa 0,2 Mikrovolt pro Grad

1) Sieverts, Zeitschr. f. Elektrochem. S. 707. 1910.

erhalten. Da diese Wirkung entweder von Wasserstoff, der nur wenig absorbiert wird, herrühren kann, noch von Kohlenwasserstoffe, die als solche in Eisen wohl gar nicht aufgenommen werden, ist sie wahrscheinlich auf Absorption von Kohlenstoff aus den Kohlenwasserstoffen und auf Absorption des dritten größeren Bestandteiles des Leuchtgases, nämlich Kohlenoxyd, zurückzuführen. Dabei wird es aber eine offene Frage, in welchen relativen Mengen unzersetztes CO und die Zersetzungsprodukte C, CO_2 und O im Eisen vorhanden sind.

Nach Erhitzungen ebenfalls in Leuchtgas während 9 bzw. 7 Stunden bei 700—800° wurden die Kurven V und VI mit Amplituden von bis zu 1 Mikrovolt pro Grad erhalten. Die Verschiedenheit der beiden Kurven ist vermutlich auf eine Verschiedenheit der Erhitzungstemperaturen zurückzuführen. Diese waren aber nicht genau genug beobachtet. Es treten in diesen Kurven dieselben Bestandteile hervor, wie in mehreren der früher erhaltenen sowie der später beschriebenen Kurven. Wir beobachten so die voll ausgezogenen W-förmigen Gebilde (in anderen Fällen bisweilen einfach U-förmig), die als Umwandlungsgebiete aufgefaßt werden können und als solche bezeichnet werden sollen. Wenn zwischen diesen Umwandlungsgebieten Platz genug ist, bilden sich dort nach unten konkave Zwischengebiete aus, die in der Figur ebenfalls voll ausgezogen worden sind. Da in diesem Falle die Umwandlungsgebiete viel höher liegen als die Zwischengebiete, treten die durch gestrichelte Linien angegebenen Übergänge sehr scharf hervor. Die Umwandlungsgebiete haben eine Breite, d. h. Abstand der Endmaxima, von 50—60°.

§ 3. Wasserstoffhaltiges Elektrolyteisen.

Nachdem es aus den orientierenden Messungen klar geworden war, daß das Vorhandensein von geeigneten Fremdstoffen in dem Eisen für das Hervortreten der Umwandlungserscheinungen im thermoelektrischen Diagramme notwendig oder jedenfalls beförderlich ist, war es nun zunächst von Interesse, Eisen mit geeigneten Beimengungen zu untersuchen. Ein reines wasserstoffhaltiges Eisen konnte direkt von der Firma Heraeus erhalten werden. Elektrolyteisen, das zuerst nach der Herstellung immer stark wasserstoffhaltig und deshalb sehr spröde ist, wurde, um die Formgebung zu ermög-

lichen, in Wasserstoffstrom auf 850° erhitzt und dann zu Draht verarbeitet. Der erhaltene Draht war sehr weich und enthält wohl nur einen kleinen Teil des ursprünglichen Wasserstoffs, doch, wie es scheint, genügend viel, um der Thermokraftkurve eine charakteristische Struktur zu geben. Die Meßresultate sind in Fig. 3 wiedergegeben. Die Amplituden sind ziemlich klein, kaum 0,1 Mikrovolt pro Grad, und um die störende Einwirkung etwaiger allmählicher Variationen in den Eigenschaften des Drahtes in seiner Längsrichtung zu beseitigen, habe ich deshalb möglichst die Erhitzungstemperaturen in derselben Reihenfolge aufeinander folgen lassen, in der die Probestücke von dem Drahte abgeschnitten worden sind. Die Messungen geschahen zunächst mit Intervallen von 10°. Wo aber noch Punkte dazwischen wünschenswert erschienen, wurden diese im allgemeinen recht bald nachher, also mit ziemlich naheliegenden Drahtstücken aufgenommen. Als Vergleichsdraht diente hier und bei allen im folgenden beschriebenen Messungen dasselbe Drahtstück aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen.

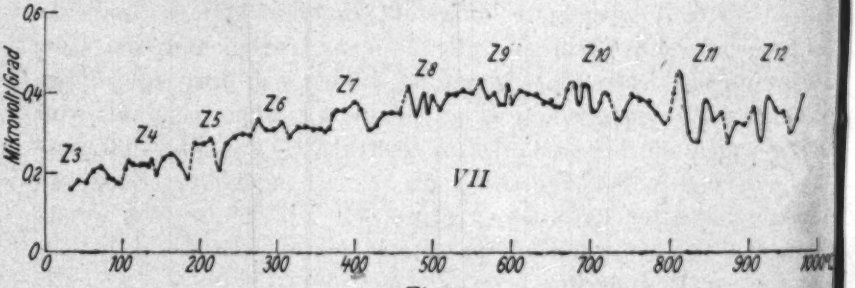


Fig. 3.

Die Kurve zeigt eine Reihe mit Z bezeichnete Umwandlungsgebiete, von denen die vier ersten vollständig ausgemessenen U-förmig, die übrigen W-förmig sind. Ihre Breite ist bei den tieferen Temperaturen etwa 30° und wächst bei den höchsten auf etwa 60. Die Zwischengebiete, von denen neun vollständig ausgemessen sind, zeigen alle die charakteristischen nach unten konkaven Kurvenstücke. Da die Z-Umwandlungen in Abständen von ungefähr 100° liegen, habe ich es zweckmäßig gefunden, sie nach der Hundertzahl auf der absoluten Temperaturskala, der sie am nächsten liegen, zu benennen. Z_{12} beginnt an derselben Stelle wie die β-γ-Umwandlung.

§ 4. Vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen.

Messungen an vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen gaben als Resultat die Kurve VIII der Fig. 4. Merkwürdigerweise sind die Amplituden hier viel größer als bei dem mit Silicium legierten Vakuumeisen, was wohl mit der alten Erfahrung zusammenhängt, daß Zusatz von Silicium auf die Wirkungen der Gase im Eisen sehr starken Einfluß hat. Die Amplituden sind in der Tat ebensogroß wie bei dem wasserstoffhaltigen Elektrolyteisen, nämlich von der Größenordnung 0,1 Mikrovolt pro Grad. Die Z-Umwandlungen treten deutlich hervor, eine bemerkenswerte Tatsache, da das vakuumgeschmolzene Elektrolyteisen von Heraeus wohl das reinste bis jetzt hergestellte Eisen sein dürfte. Die Kurve ist im wesentlichen von ganz derselben Art, wie die der Fig. 3. Doch beginnt die W-Form der Z-Gebiete schon bei Z_6, die Umwandlungsgebiete sind breiter und ihre Lagen im Vergleich mit Kurve VII um bis zu 20° verschoben und zwar ungleichmäßig, so daß sie hier weniger regelmäßig verteilt sind.

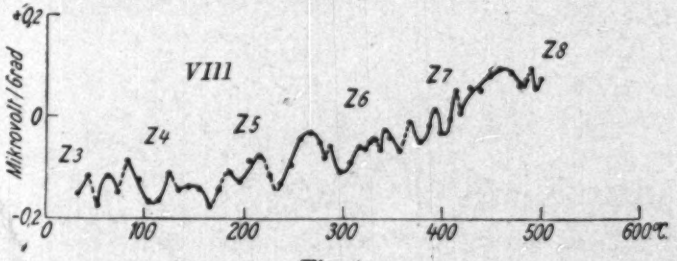


Fig. 4.

Es zeigte sich weiter, daß das vakuumgeschmolzene Elektrolyteisen thermoelektrisch nicht ganz homogen war. Es wurde zwischen Drahtstücken, die von einem längeren Drahte in einem Abstand von 10 m abgeschnitten waren, Thermokräfte von mehr als 0,1 Mikrovolt pro Grad beobachtet. Die wahrscheinliche Ursache hierfür und für die verhältnismäßig kleine Regelmäßigkeit in der Kurve VIII ist wohl, daß die ersten Spuren von Fremdstoffen in reinem Eisen besonders großen Einfluß auf seine thermoelektrischen Eigenschaften haben. In vakuumgeschmolzenem Eisen, wo kein Gas in überwiegenden, wohl aber mehrere in ganz kleinen Mengen vorhanden sind, wären dann Schwankungen verschiedener Art zu erwarten.

§ 5. In Leuchtgas erhitztes Eisen.

Vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen, das 2,5 Stunden etwas oberhalb 600° in Leuchtgas erhitzt worden war, gab die Kurve IX der Fig. 5. Man erkennt die Z-Umwandlungsgebiete, die hier alle W-förmig sind und alle nahe die gleiche Breite besitzen, nämlich bei Z_4 und Z_5 etwa 50°, bei Z_6 bis Z_{10} etwa 40°. Da hier nur Messungen mit Abständen von 10° ausgeführt sind, sind die Z-Gebiete wohl nicht immer in Einzelheiten richtig durch die Kurve wiedergegeben, wenn auch ihre W-Form durchgehend sichergestellt zu sein scheint. Die Zwischengebiete sind alle nach unten konkav. Ihre Breite variiert zwischen 20 und 60°. In Gegensatz zu den Verhältnissen bei der an wasserstoffhaltigem Eisen erhaltenen Kurve VII liegen die höchsten Teile der Zwischengebiete so hoch, daß sie die Maxima der Kurve ausmachen. Man kann durch diese Maxima eine glatt verlaufende Kurve legen, an der die gemessene Kurve sozusagen hängt, und die ein ausgeprägtes Minimum bei der Temperatur hat, bei der die Drähte in dem Leuchtgas erhitzt wurden.

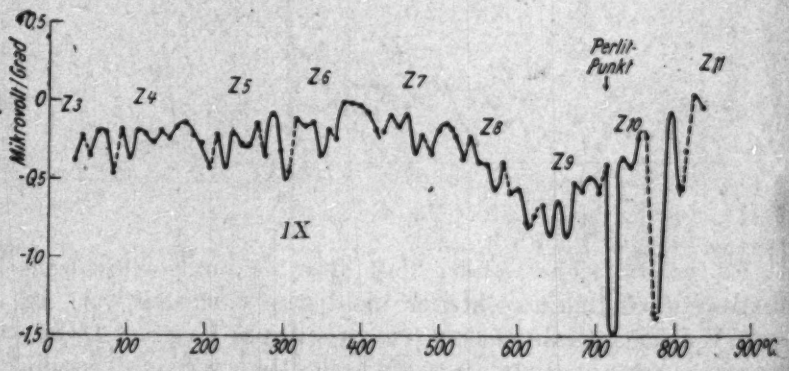


Fig. 5.

Es kann von Interesse sein, zu konstatieren, daß schon bei einer Temperatur von 600° die Zementation, d. h. die Aufnahme von Kohlenstoff unter Bildung von Eisenkarbid, stattfindet. Denn nur so wird es verständlich, daß bei dem Perlitpunkt bei etwa 700°, d. h. der Punkt, wo das Karbid sich in dem Eisen auflöst, die Amplituden plötzlich von etwa 0,3 auf mehr als 1 Mikrovolt pro Grad wachsen.

§ 6. Die Gesetzmäßigkeiten der Z-Umwandlungen.

Schon ein Blick auf die Kurven VII, VIII und IX zeigt, daß die Umwandlungen, die wir, bis daß ihre Natur näher aufgeklärt worden ist, einfach *Z*-Umwandlungen nennen, in ziemlich gleichen Abständen aufeinander folgen, und wir wollen diese Gesetzmäßigkeit jetzt etwas näher diskutieren. In der Tab. 1 sind die absoluten Temperaturen der Mittelpunkte der *Z*-Gebiete angegeben, die als Mittelwerte zwischen den für die Endmaxima beobachteten Temperaturen berechnet worden sind. Wenn an den Enden der Kurven nur das eine Ende eines *Z*-Gebietes beobachtet worden ist, wird für dieses Gebiet dieselbe Breite vorausgesetzt wie für das nächstliegende.

Tabelle 1.

Absolute Temperaturen der Mittelpunkte der Z-Gebiete aus Kurve:

	VIII	VII	IX
$n = 3$	295	301	291
4	377	397	392
5	473	478	513
6	581	564	609
7	666	661	731
8	787	757	832
9		851	924
10		970	1005
11		1112	1116
12		1202	

Für jede Kurve können diese Temperaturwerte angenähert durch eine lineare Gleichung

$$T_n = x + y \cdot n \tag{1}$$

dargestellt werden, wo die n die Indizes der Z bezeichnen, x und y Konstanten sind. Man berechnet

$$\begin{aligned} \text{aus VIII:}\quad & T_n = -14 + 98{,}8 \cdot n, \\ \text{aus VII:}\quad & T_n = -18 + 99{,}7 \cdot n, \\ \text{aus IX:}\quad & T_n = -10 + 103{,}6 \cdot n. \end{aligned}$$

Die x-Werte sind alle klein, und man könnte sie ebensogut weglassen und einfach schreiben:

$$T_n = y \cdot n. \tag{2}$$

Dies macht es sehr wahrscheinlich, daß die gewählten Indizes wahren Ordnungszahlen entsprechen, und daß unter Zimmer-

temperatur noch zwei Z-Umwandlungen vorhanden sind, entsprechend $n = 1$ und $n = 2$. Setzen wir in (2) sämtliche T_n- und n-Werte aus jeder Kolumne der Tab. 1 ein, bekommen wir nach Addieren der Gleichungen die abgewogenen Mittelwerte für y:

96,3 aus VIII, 97,2 aus VII und 101,8 aus IX.

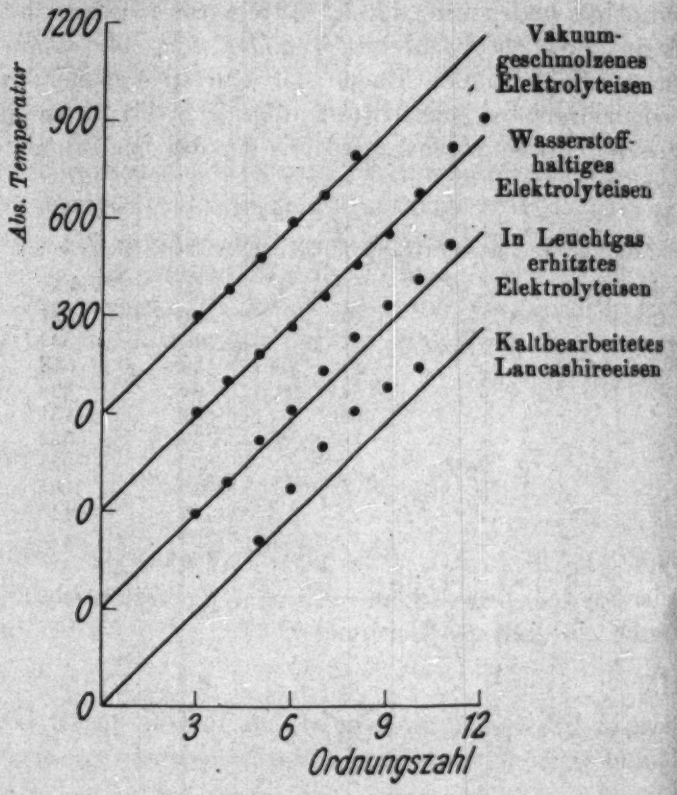


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt, wie die beobachteten Werte im Verhältnis zu der für das reinste, vakuumgeschmolzene Eisen berechneten Gerade $T_n = 96{,}3 \cdot n$ liegen. Auch in dem wasserstoffhaltigen Eisen liegen die Umwandlungsgebiete, mit Ausnahme der zwei letzten, sehr nahe derselben Gerade.. Bei dem in Leuchtgas erhitzten Eisen schließt sich die Kurve der beobachteten Punkte bei Zimmertemperatur dieser Gerade an, biegt aber bald nach höheren Temperaturen etwas ab.

Zum Vergleich sind unten in der Figur auch die Resultate der in der früheren Mitteilung beschriebenen Untersuchung an einem Lancashireeisen eingetragen. Dieses Eisen war von Fremdmetallen, Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff ziemlich rein, und der wesentliche Unterschied von den jetzt untersuchten Eisen dürfte darin bestehen, daß es größere Mengen von Gasen enthalten hat. Möglicherweise können auch die nicht näher bekannten Abkühlungsverhältnisse sowie der Umstand, daß das Material kalt bearbeitet war, einen Einfluß ausgeübt haben. An diesem Eisen wurden Kurven aufgenommen, deren Strukturelemente von denen der jetzt aufgenommenen Kurven recht verschieden waren, und wo, wie aus der Figur hervorgeht, die sechs zwischen 100° und 800° beobachteten Umwandlungsgebiete nicht in gleichen, sondern in nach höheren Temperaturen gleichmäßig abnehmenden Abständen lagen. Es ist wohl nicht ganz sicher, daß die Ordnungszahlen hier den *Z*-Gebieten richtig zugeordnet sind. Es könnte auch sein, daß die Punkte alle einen Schritt nach links oder rechts verschoben werden sollten.

§ 7. Eisen mit größerem Gehalt an Kohlenstoff.

In kohlenstoffhaltigen Eisen variieren, wie aus der Technik wohl bekannt ist, eine ganze Reihe von Eigenschaften sehr stark nicht nur mit dem Kohlenstoffgehalt, sondern auch mit der thermischen Vorbehandlung. Dasselbe macht sich nun auch in dem thermoelektrischen Diagramme stark geltend. Wir betrachten zuerst ein spezielles Beispiel, das ausführlich untersucht worden ist. Das Ausgangsmaterial war vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen, das 1,5 Stunden in Leuchtgas bei 950° erhitzt und dann schnell abgekühlt worden war. Ein Bündel aus Drahtstücken befand sich dabei in einem einseitig zugeschmolzenen Quarzrohre, dem das Gas zugeführt wurde, und das in dem vorerwärmten Ofen eingeführt und nach gewünschter Zeit wieder herausgezogen wurde. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß das so behandelte Material eine, wenn auch nicht ganz reine, martensitische Struktur erhalten hatte und an einer ausgeglühten Probe wurde der Kohlenstoffgehalt zu etwa 0,25 Proz. geschätzt. Dieses Material gab nun die Kurven X und XI der Fig. 7. Unter etwa 500° ist die Struktur der Kurve von der der reineren Eisen recht ver-

schieden und erinnert an die des von Gunneson und mir untersuchten Lancashireeisens. Man sieht, wie Gebiete mit größeren Amplituden und solche mit viel kleineren abwechseln. Ob die erstgenannten Gebiete durch je eine Z-Umwandlung oder durch zwei nahe aneinander gerückte gebildet sind, kann noch nicht entschieden werden. Bei höheren Temperaturen geht die Struktur in die von den Kurven V bis IX her wohlbekannte über. Man erkennt die W-förmigen Umwandlungsgebiete und die nach unten konkaven Zwischengebiete. Beim Überschreiten des Perlitpunktes werden die Thermokräfte, gegen das vakuumgeschmolzene Ausgangsmaterial gemessen,

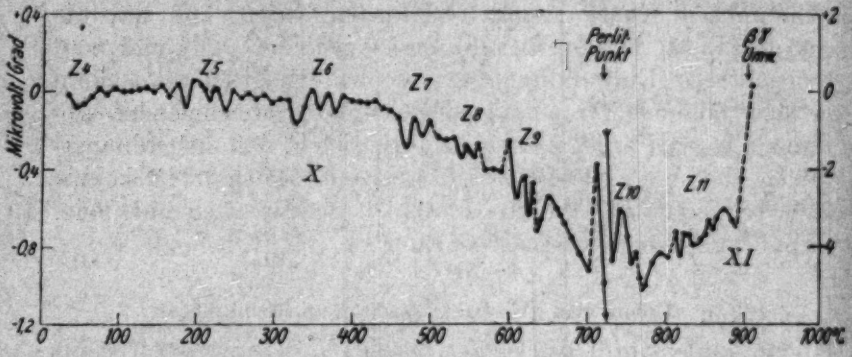


Fig. 7.

sehr stark negativ und gleichzeitig werden auch die Amplituden sehr groß, so daß die Kurve von hier an (Kurve XI) in fünffach verkleinertem Maßstabe dargestellt ist. Es ist bemerkenswert, daß in dem kohlenstoffhaltigen Eisen durch geeignete thermische Behandlung Thermokraftänderungen hervorgebracht werden können von mehr als der halben Größe der Thermokraft des Platin-Platinrhodiumelementes. Beim Übergang in das γ-Gebiet geht die Thermokraft wieder schnell gegen Null. Man beachte, daß auch hier das Eintreten einer Z-Umwandlung mit der β-γ-Umwandlung zusammenfällt.

Andere Drahtstücke, aus demselben Eisen, die ebenfalls in Leuchtgas auf 950° erhitzt waren, dann aber langsam mit dem Ofen abgekühlt wurden, so daß eine grob perlitische Struktur entstand, gaben eine Kurve, die bei niederen Temperaturen negative Thermokräfte, ziemlich große Amplituden von etwa 0,5 Mikrovolt pro Grad und ein Aussehen wie die Kurve V aufwies.

Wie erwartet werden konnte, wurden noch weiter nach dem Negativen hin liegende Kurven erhalten, wenn die Drähte zuerst über 900° erhitzt und dann von einem Punkte zwischen Perlitpunkt und β-γ-Umwandlungspunkt, also von dem Gebiete, wo die Kurve XI sehr tief liegt, schnell abgekühlt wurden. Ein Beispiel einer solchen Kurve ist in Fig. 8 gegeben. Dabei werden auch die Amplituden sehr groß. Man sieht hier zwei Umwandlungsgebiete, die direkt aneinander grenzen, und ein typisches Zwischengebiet.

Erhitzung des Eisens direkt in dem Gebiete zwischen 700 und 900° und darauf folgende schnelle Abkühlung gab einmal, wenn die Temperatur nicht sehr konstant gehalten wurde, eine Kurve mit großen Amplituden, ein anderes Mal, wenn die Eisendrähte in dem vorerwärmten Ofen schnell auf 780°, also in das Zwischengebiet zwischen Z_{10} und Z_{11}, gebracht und nach zwei Stunden wieder abgekühlt wurden, sehr kleine Amplituden von nur 0,05 Mikrovolt pro Grad. Dies regt dazu an, in der Fortsetzung der Untersuchungen nachzuprüfen, ob vielleicht die Z-Gebiete auch für die Absorption der Fremdstoffe eine Bedeutung haben.

§ 8. Die Z-Umwandlungen treten in der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft nicht hervor.

Die benutzte Analysenmethode ist sehr empfindlich, aber auch sehr zeitraubend, da jeder Punkt etwa eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Ich wollte deshalb nachsehen, ob vielleicht auch die direkt bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Thermokräfte etwas Ähnliches zeigen würden. Hierzu wurde eines von den Drahtstücken verwendet, die zur Ermittelung der Kurve XII der Fig. 8 benutzt wurden. Es wurde mit zwei Drähten des vakuumgeschmolzenen Eisens, die zu dem Galvanometer führten, an den Enden verbunden und so in dem Ofen in der Nähe der Öffnung eingeführt, daß in dem Drahtstücke eine Temperaturdifferenz von 15—30° aufrecht erhalten wurde, während der Ofen langsam erwärmt und wieder abgekühlt wurde. Mit einem Thermoelemente wurde die Temperatur an der einen Kontaktstelle beobachtet. Die Galvanometerausschläge als Funktion der mittleren Temperatur des Drahtstückes sind in der Fig. 8 (die Kurven XIII und XIV) in willkürlichem Maßstabe eingetragen. Ein Ver-

gleich mit der Kurve XII, wo das Vergleichsmaterial ebenfalls vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen war, zeigt, daß bei XIII und XIV die Relativwerte der Schwankungen, wenn solche überhaupt vorhanden sind, jedenfalls unvergleichlich viel kleiner sind. Daß die Galvanometerausschläge nicht genau

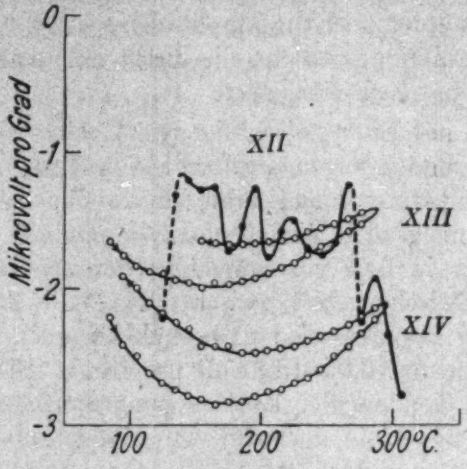


Fig. 8.

proportional der Thermokräfte sind, da auch die Temperaturdifferenz der Drahtenden sich allmählich ändert, hat für diese Prüfung natürlich nichts zu bedeuten. Wir gelangen also zu dem Resultate, daß das Abschrecken der Eisenproben für das deutliche Hervortreten der Erscheinungen notwendig ist.

§ 9. Über mögliche Beziehungen der Z-Umwandlungen zu früher beobachteten Eigentümlichkeiten des Eisens.

Eine Anregung zu den jetzt ausgeführten Untersuchungen war eben die aus einer Reihe meist in technischem Interesse vorgenommenen Untersuchungen wohlbekannte Tatsache, daß in dem Eisen zwischen Zimmertemperatur und etwa 700°, also unterhalb den gut bekannten Umwandlungen, noch deutliche Anomalien vorhanden sind. Diese Anomalien treten oft so scharf hervor, daß sie sogar zu der Annahme von weiteren allotropen Umwandlungen im Eisen geführt haben. Jedoch sind die Erscheinungen so wechselnd, daß es nicht möglich gewesen ist, bestimmte Umwandlungspunkte zu fixieren und heute kann wohl die Annahme von Umwandlungen dieser Art

aus verschiedenen Gründen zurückgewiesen werden. Deshalb wird es jetzt von Wichtigkeit sein, nachzusehen, inwieweit die neuen *Z*-Umwandlungen diese rätselhaften Erscheinungen erklären können. Indessen ist das jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial nicht für eine genaue Vergleichung geeignet, da die Anomalien meist an unreinen, technischen Eisen untersucht worden sind und wir gesehen haben, daß die Erscheinung der *Z*-Umwandlungen durch Beimischungen stark verändert werden kann. Wir müssen uns deshalb vorläufig mit einigen Andeutungen begnügen.

Eine Erscheinung, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit den *Z*-Umwandlungen zusammenhängt, ist die zuerst von Roberts-Austen[1]) und später von Müller[2]) beobachtete Tatsache, daß stark wasserstoffhaltiges Elektrolyteisen bei Erhitzung seinen Gehalt an Wasserstoff nicht allmählich, sondern sprunghaft bei einer ganzen Reihe Temperaturen abgibt. Das Entweichen des Wasserstoffes ist mit Wärmeabgabe verbunden, so daß die genannten Temperaturen in der Abkühlungs- oder Erwärmungskurve hervortreten. Die beiden Forscher geben zwar recht verschiedene Haltepunkte an, Roberts-Austen: 260 und 500 bis 550°; Müller: 70, 590, 640, 685, 715, 775, 800, 820, 855, 1170 bis 1210°. Legen wir aber die Resultate beider zusammen und setzen wir voraus, daß Müller sowohl Beginn als Ende von ausgedehnten Gebieten beobachtet hat, würden wir die Mittelwerte 70, 260, 525, 615, 700, 790 und 840° bekommen, deren Verteilung an die der *Z*-Gebiete, z. B. in dem besprochenen Lancashireeisen, erinnert. Die Sache bedarf jedoch nähere Aufklärung.

In einem Stahl mit 1,2 Proz. Kohlenstoff, der aus dem γ-Zustande abgeschreckt worden war und dabei eine martensitische Struktur erhalten hatte, fand Maurer[3]) nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen, daß die Dichte als Funktion der Anlaßtemperatur sehr ausgeprägte Spitzen bei 150° und 450°, sowie eine weniger ausgeprägte bei 300° aufwies. Die

---

1) W. Roberts-Austen, Inst. Mech. Eng. S. 35. 1899. Nur Referat zugänglich.

2) A. Müller, Metallurgie **6**. S. 145. 1909; Chem. Zentralbl. **1**. S. 1463. 1909.

3) R. Maurer, Metallurgie **6**. S. 33. 1909. Nach Oberhoffer, Das schmiedbare Eisen. Berlin 1920. S. 297.

Wärmebehandlung ist recht ähnlich der, die bei der Aufnahme der Kurven in Fig. 7 ausgeführt wurde, und die Spitzen könnten sehr gut den Z-Gebieten der Figur entsprechen, die bei etwa 170, 320 und 460° beginnen. Für die Verschiebungen sind ja Erklärungsmöglichkeiten verschiedener Art zu finden.

Wie in einer ausführlichen Zusammenstellung von Robin[1]) nachgewiesen worden ist, zeigen die Temperaturfunktionen einer ganzen Reihe Festigkeits-, Härte-, Elastizitäts- und Schalleigenschaften sehr deutliche Anomalien, aus welchen Robin die Existenz von Umwandlungen ableitet, von denen er, vielleicht nicht ganz zwingend, die eine zwischen 100 und 250°, die andere zwischen 400 und 500° annimmt. Möglichkeiten zu einem Zusammenhang mit den Z-Umwandlungen ist in diesem Falle nicht so leicht nachzuweisen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Temperaturfunktionen verschiedener magnetischen Eigenschaften.

§ 10. Über die Natur der Z-Umwandlungen.

Es geht aus der vorliegenden Untersuchung hervor, daß das Vorhandensein von Fremdstoffen im Eisen eine Bedingung für das Hervortreten der Z-Umwandlungen im thermoelektrischen Diagramm ist, und zwar ist dabei ein Stoff wie das Silicium, das mit dem Eisen eine stabile feste Lösung bildet, nicht wirksam, sondern nur solche, die das Eisen in einen übersättigten, metastabilen Zustand versetzen können. Bekanntlich kommt diese Fähigkeit dem Kohlenstoff in hohem Maße zu. Nichts spricht aber dagegen, daß sie auch z. B. gelösten Gasen zukommen kann, was ja die nächstliegende Folgerung aus dem Auftreten der Umwandlungen in reinem Elektrolyteisen und in siliciumhaltigem Eisen nach der Erhitzung in reinem Wasserstoff zu sein scheint. Daneben ist es jedoch möglich, daß die Behauptung Gumlichs[2]) richtig ist, daß auch in dem Elektrolyteisen Kohlenstoff in ganz kleinen, den gewöhnlichen Analysenmethoden nicht zugänglichen Mengen anwesend ist. Gumlich war zu dieser Ansicht gekommen, nachdem er bei magnetischen Messungen an Elektrolyteisen gefunden hatte, daß die Koerzitivkraft durch Abschrecken er-

1) F. Robin, Intern. Verband f. d. Materialprüfung. New York 1912.
2) E. Gumlich, Stahl und Eisen 41. S. 1249. 1921; Phys. Ber. 3. S. 27. 1922.

höht werden konnte. Jedoch scheint es mir verfrüht zu sein, eine jede Wirkung des Abschreckens dem Kohlenstoff zuzuschreiben. Die Frage kann wohl erst durch weitere Variation der Beimengungen entschieden werden.

Auch die Frage nach den eigentlichen Trägern der Z-Umwandlungen steht noch rein experimentell unentschieden. Möglich wäre, daß die Erscheinungen zu einer der Beimengungen, z. B. dem Eisenkarbid, gebunden sei. Aus theoretischen Gründen scheint es mir doch wahrscheinlich, daß sie dem Atomgitter des Eisens selbst gehört, und daß die Fremdstoffe nur für die Irreversibilität, auf der unsere Analysenmethode basiert, verantwortlich sind.

Für die theoretische Erklärung der Z-Umwandlungen, bei denen wir zum ersten Male einer Erscheinung begegnen, die mit gleichen Temperaturdifferenzen wiederkehrt, müssen wir sicher zu der Quantentheorie gehen. Die Quantentheorie bietet zwei Angriffspunkte für Erklärungsversuche. Der eine ist die nach der allgemeinen Theorie mögliche Annahme, daß die Träger der Umwandlungen magnetische Momente besitzen, die Vielfache eines Elementarmomentes sind. Diese Annahme scheint mir aber im einzelnen zu Widerspruch mit sonst bekannten Tatsachen zu führen. Ein anderer ist die quantenhafte Verteilung der Energie auf den schwingenden Atomen des Atomgitters des Eisens, und hier liegen die Möglichkeiten zu einer Erklärung viel günstiger. Ich beabsichtige, in der nächsten Zeit zu diesen theoretischen Fragen zurückzukommen.

§ 11. Zusammenfassung.

In einer ersten Mitteilung hatte ich gemeinschaftlich mit F. Gunneson gezeigt, daß man aus den Thermokräften in angelassenen und abgeschreckten Eisenproben schließen konnte, daß in den von uns untersuchten technischen Eisensorten eine Reihe von Umwandlungen vorhanden sind, die als Z-Umwandlungen bezeichnet wurden. Neue Untersuchungen nach derselben Methode mit sehr reinen Eisensorten als Ausgangsmaterial bestätigen jetzt das frühere Resultat, und es stellt sich heraus, daß in reinem Eisen die Z-Umwandlungen sehr regelmäßig verteilt sind, so daß die absolute Temperatur des Mittelpunktes des n-ten Umwandlungsgebietes (Z_n) angenähert aus $T_n = 97 \cdot n$ berechnet werden kann. Der Beginn von Z_{12}

fällt mit der β-γ-Umwandlung zusammen, der von Z_{10} in kohlenstoffhaltigen Eisensorten mit dem Perlitpunkt. Die Bedingungen für das Hervortreten der Umwandlungen im thermoelektrischen Diagramme sind näher untersucht worden. Ein vakuumgeschmolzenes Eisen mit 0,5 Proz. Silicium zeigte eine glatt verlaufende Kurve, und die Umwandlungen traten erst nach Erhitzungen in Gasen hervor. Besonders wirksam war der aus Leuchtgas aufgenommene Kohlenstoff. In schnell abgekühlten kohlenstoffreichen Eisenproben waren die Lagen der niederen Z-Umwandlungen bedeutend verschoben.

Lund, Physikalisches Institut der Universität,
Februar 1922.

(Eingegangen 16. Februar 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer

Werkstätten für Präzisionsmechanik und

Spezialfabrik von Luftpumpen zu

und für wissenschaftliche Zwecke

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen. D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 5–1000 cm Funkenlänge

Depeschen:

Pfeiffer-Wetzlar

Otto Oldenberg. Die Rotationsdauer der Sonne. (Mit zwei Figuren im Text und 16 Zahlentafeln) 283

E. Gehrcke. Über Spektrogramme und Diffusion in Gemischen und Theorie eines Diffusionsmessers. (Mit 2 Figuren im Text) 315

Karl Poppel. Über die photographische Wirkung bei zum Erblinden verurteilten Augen 331

Nikolaus Kaschkarow. Bemerkungen zwischen den Lorentzschen und den Gallilei-Lorentzschen Transformationsgleichungen 339

A. W. Kerschagin. Über die selektive Absorption elektromagnetischer Wellen in Eisendrähten und über die magnetische Permeabilität des Eisens 345

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Hirschbad, Leopoldstraße 24.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den Satz für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls erwünscht mehr geliefert werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitten wir an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitige Abdrucke der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Die die Figuren betreffenden Zahlen sind möglichst in den Text einzutragen werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie eingefügt.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes möglichst in dem Text selbst und zwar möglichst in der in der „Fortschritte der Physik“ üblichen Form, mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1922. № 4.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 67.

1. *Die Feinstruktur der roten Wasserstofflinie und ihr Zeemaneffekt;*

von Otto Oldenberg.

Die Quantentheorie des Zeemaneffekts ergibt für die Feinstruktur der Wasserstoffserienlinien nach der Untersuchung Sommerfelds[1]) die einfache Behauptung, daß jede einzelne Komponente normalen Zeemaneffekt aufweist. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Prüfung dieser Theorie an der Feinstruktur der roten Wasserstofflinie H_α. Anschließend wird die Ursache einer hierbei auftretenden Linienverbreiterung untersucht. Außerdem wird die ohne Magnetfeld bestehende Aufspaltung dieser Linie, deren bisherige Messungen Widersprüche untereinander und mit der Theorie aufweisen, gemessen. Diese Widersprüche machen eine eingehende Untersuchung der Fehlerquellen erforderlich.

I. Literatur.

Über die Feinstruktur von H_α ohne Magnetfeld liegen drei neuere Arbeiten vor. Merton[2]) stellt die Balmerserie in ausgezeichneter Schärfe her durch Kühlung des Geißlerrohrs mit flüssiger Luft und Beimischung von Helium zum Wasserstoff. Er vernachlässigt bei seiner Messung das scheinbare Zusammenrücken der Maxima durch Überlagerung der Dublettkomponenten (s. u. S. 264), das vielleicht nicht bei H_α, wahrscheinlich aber bei H_β eine Rolle spielt. Vor allem aber ist wohl die Messung des Abstandes benachbarter Ordnungen an einem scharfen Trabanten der grünen Quecksilberlinie unzulässig, wenn sie nicht bei der gleichen Stellung des Stufengitters erfolgt, wie die Aufnahme des Wasserstoffdubletts (s. u. S. 262).

1) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. S. 491—507. 1916. Vgl. auch P. Debye, Physik. Zeitschr. 17. S. 516. Anm.

2) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 307—320. 1920.

Daß diese Bedingung außer Acht gelassen ist, scheint mir daraus hervorzugehen, daß H_α und H_β in „Doppelordnungstellung" aufgenommen sind (verschiedene Stellungen des Gitters!) und beide Aufnahmen auf dieselbe Quecksilberaufnahme bezogen werden. Dieselbe Fehlerquelle beeinträchtigt gewiß auch die Messung der Linienbreite, die Merton auf die Messung des Abstandes benachbarter Ordnungen zurückführt, eine Methode, die allerdings auf die Messung einer kleinen Differenz großer Werte hinausläuft. Da Mertons Lichtquelle die Balmerserie wohl schärfer zeigt, als jemals vorher beobachtet, scheint eine Wiederholung seiner Messung sehr erwünscht. Nach seinen Zahlenergebnissen könnte man vermuten, daß die grüne Quecksilberlinie bei der gleichen Gitterstellung wie H_α, nicht aber wie H_β aufgenommen ist.

Gehrcke und Lau[1]) messen die Feinstruktur der Balmerserie an einem weiten Wasserstoffrohr, das den wesentlichen Vorzug hat, die Linien ohne Starkeffektverbreitung zu zeigen. Dieser Vorzug kommt vor allem H_β und H_γ zugute (H_γ ist gegen Starkeffekt, gemessen in ν, $4^1/_2$ mal so empfindlich wie H_α). Die Anordnung eignet sich ausgezeichnet zur Messung des Gewichts des Emissionszentrums aus der Linienbreite nach Buisson und Fabry. Gegen die Bestimmung der Intensitätsverteilung aus dem Umriß der reproduzierten Aufnahmen scheinen Bedenken möglich, wenn auch die Methode eine bisher schwierig meßbare Kurve (Intensität als Funktion der Wellenlänge) ohne Photometrieren zugänglich macht. Das übergelagerte kontinuierliche Spektrum, das nach der dortigen Fig. 7 bei H_γ sogar 54% der Maximalintensität der Linie ausmacht, hat großen, kaum genau bestimmbaren Einfluß auf die Höhenlage der Abszissenachse der Fig. 5—7 und damit auch auf die Zerlegung der gemessenen Intensitätskurve in zwei benachbarte Gausssche Fehlerkurven e^{-x^2}. Die Unsicherheit dieser Zerlegung macht sich bei der Messung der Aufspaltung $\Delta\lambda$ und der Linienbreite $\delta\lambda$ geltend. Die Intensitätskurve von H_α zeigt allerdings so scharfe Maxima, daß diese Fehlerquelle kaum eine Rolle spielen kann.

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 65. S. 564—576. 1921; Phys. Zeitschr. 21. S. 634—635. 1920 und 22. S. 556—557. 1921; Zeitschr. f. Instr. Kde. 41. S. 99—101. 1921.

Bei der Übereinstimmung der beobachteten „Halbweite" $\delta\lambda$ mit der für das Atom berechneten $\delta\lambda_1$, ist ferner zu bedenken, daß nach Koch der Spektralapparat die wahre Halbweite nur mit einer Verschlechterung wiedergibt, die z. B. an einem idealen Stufengitter für die rote Cd-Linie 0,01 A.-E. beträgt.[1])

Mc. Lennan und Lowe[2]) messen die Aufspaltung von H_α zu 0,154 A.-E., das ist etwas größer als der theoretische Wert. Da ihre Aufnahmen anscheinend nicht photometriert sind, könnte hierbei die subjektive Fehlerquelle von St. John (s. u. S. 263) eine Rolle spielen. An den vier ersten Balmerlinien finden sie eine mit der Ordnungszahl zunehmende Verkleinerung der Aufspaltung $\Delta\nu$. Da sie das scheinbare Zusammenschrumpfen der Dubletts durch Überlagerung nicht berücksichtigen, kann in ihrem Ergebnis wohl nicht ein Widerspruch gegen die Theorie erblickt werden. Daß diese Fehlerquelle mit der Ordnungszahl zunehmen kann, folgt daraus daß eine wesentliche Ursache der Unschärfe, der Starkeffekt der Atomfelder, die höheren Glieder bevorzugt trifft.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung der vier ersten Balmerlinien als Tripletts, die Mc. Lennan und Lowe bei Kühlung des Wasserstoffrohrs mit flüssiger Luft machen. Über die Herkunft der neuen Komponenten kommen sie zu keiner Entscheidung. Durch Beobachtungen an einem Stickstoffrohr ist kürzlich die Zuordnung der neuen Linien zu den Stickstoffbanden wahrscheinlich gemacht.[3])

Sind die Widersprüche in der Messung der Aufspaltung von H_α durch Verschiedenheit der Versuchsanordnung zu erklären? Gut vergleichbar sind wohl die Messungen von Gehrcke und Lau einerseits und Mc. Lennan und Lowe andererseits. Denn für beide Arbeiten charakteristisch ist die Verwendung eines langen, weiten Wasserstoffrohres in Längsdurchsicht, also geringer Stromdichte.[4]) Zufällig bringt die

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 34. S. 413 u. Fig. 1 der Tafel, 1911.

2) J. C. Mc. Lennan und P. Lowe, Proc. Roy. Soc. A. 100. S. 217—226. Nov. 1921.

3) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67, 69—72, 1922.

4) Eine Besonderheit besitzt allerdings die Anordnung von Mc. Lennan und Lowe in der Kühlung mit flüssiger Luft. Jedoch besteht kein Grund, einen Einfluß der Temperatur auf die Aufspaltung

Arbeit von Mc. Lennan und Lowe den größten, jemals gemessenen Wert mit 0,154, dagegen die endgültige Veröffentlichung von Gehrcke und Lau einen der kleinsten Werte mit 0,117 A.-E. Vielleicht nur ein Anzeichen für die überraschende Größe des trotz aller Sorgfalt möglichen Fehlers.

Auch beim Zeemaneffekt der Feinstruktur zeigen die experimentellen Ergebnisse Widersprüche. Blythswood und Allen[1]) teilen 1902 mit wenigen Worten mit, daß jede Komponente von H_α für sich normalen Zeemaneffekt aufweist. Dem stehen Messungen von Erochin[2]) gegenüber. Er untersuchte mit einer Lummerplatte den Zeemaneffekt von H_α in Feldern bis zu 14500 Gauss. Für die *p*-Komponenten, die der Theorie zufolge nicht vom Magnetfeld beeinflußt werden, findet er ein mit dem Magnetfeld zunehmendes Zusammenrücken ungefähr proportional dem Quadrat der Feldstärke. Weniger wesentlich ist wohl eine Anomalie der *s*-Komponenten, deren Beobachtung durch das Zusammenfließen der unscharfen Linien gleicher und benachbarter Ordnungen kaum einwandfrei möglich erscheint. Das Geißlerrohr liegt bei Erochin in der Richtung der Magnetkraftlinien; damit ist von vornherein die Fehlerquelle vermieden, daß das Magnetfeld die elektrische Strömung an die Wand der Kapillare drängt[3]), dadurch die Stromdichte vergrößert und so mittelbar zur Ursache eines Starkeffektes wird.

Über den Zeemaneffekt der Feinstruktur von λ 4686 des wasserstoffähnlichen, ionisierten Heliums liegen eingehende Messungen von Hansen und Jacobsen[4]) vor. Bei kleinen Feldern ergibt sich für die *p*-Komponenten normales Verhalten und für die *s*-Komponenten eine so geringe Abweichung vom normalen Effekt, daß wohl eine geringe Ungenauigkeit der

---

anzunehmen. Das Feld der Atome, das nach Kramers die Aufspaltung um wenige Prozent vergrößern kann, ist nach Holtsmark (Ann. d. Phys. 58. S. 577—630. 1919) von der Temperatur unabhängig. Bei meinen Messungen ergab sich die Aufspaltung bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur als merklich die gleiche.

1) Blythswood und H. S. Allen, Nature 65. S. 74. 1902.

2) P. Erochin, Ann. d. Phys. 42. S. 1054—1060. 1913.

3) Vgl. F. Croze, Compt. rend. 157. S. 1061—1063. 1913.

4) H. M. Hansen und J. C. Jacobsen, Kgl. Danske Vid. Selsk.; math.-fys. Medd. III[11]. 1920.

Messung zur Erklärung hinreicht. Von einer bei großen Feldern beobachteten Besonderheit wird unten (S. 270) die Rede sein.

II. Meßmethode.

a) Apparat.

Als Spektralapparat diente nach Vorzerlegung des Lichts durch ein Prismenspektroskop ein 33-plattiges Stufengitter von Hilger, das Koch[1]) eingehend untersucht und beschrieben hat. Sein theoretisches Auflösungsvermögen ist im Rot 300000. Durch Photographieren der einfachen Quecksilberlinie 4916 wurde nachgeprüft, daß das Gitter frei von Geistern ist, obwohl es infolge unvollkommener Berührung der Glasplatten an vereinzelten Stellen Newtonsche Farben zeigt. Um das Gitter für die stundenlangen Belichtungen auf konstanter Temperatur zu halten[2]), wurde es von einem Blechkasten mit doppelten Wänden und mit zwei Fenstern aus Spiegelglas umgeben. Zwischen den Blechwänden wurde durch eine kleine Turbine dauernd eine Wasserströmung aus einem großen Kessel von ca. 150 Liter Inhalt aufrecht erhalten. Dieser Kessel war durch eine mit Holzwolle gefütterte Kiste gegen Temperaturschwankungen des Zimmers geschützt. Eine Schicht Paraffinöl verhinderte Abkühlung des Wassers durch Verdunstung. Drei Bohrungen im Boden des Blechkastens gestatteten, das Gitter auf die Grundplatte seiner Aufstellung unmittelbar aufzusetzen. Unter die Metallfüße des Gitters wurden dünne Hartgummiplatten gelegt, weil sonst Temperaturschwankungen des Zimmers durch dies Metall zum Gitter hätte dringen können. Vor den Aufnahmen wurde die Wasserzirkulation etwa 24 Stunden lang in Betrieb gesetzt. Außerdem wurde das Zimmer möglichst auf der Temperatur des Wassers gehalten. Ein Vorzug dieser Anordnung ist, daß ihre Temperaturkonstanz durch Aufstellung in einem gut abgeschlossenen Kellerraum noch weit gesteigert werden kann.

Zur Aufnahme dienten Panchromatic-C-Platten von Wratten und Wainwright, die trotz ihres Alters von mehreren Jahren ausgezeichnet arbeiteten.

Ein vor den Spalt der Vorzerlegung gestellter Nicol ge-

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 34. S. 384. 1911 und 30. S. 849. 1909.

2) Über die große Temperaturempfindlichkeit des Stufengitters vgl. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 34. S. 404ff. 1911.

stattete gesonderte Beobachtung von p-Komponenten und s-Komponenten des Zeemaneffektes.

Das Geißlerrohr wurde wie bei Erochin durch die Bohrung der Magnetpole, also parallel den Kraftlinien gelegt. Dadurch wurde eine seitliche Verdrängung der Stromlinien vermieden; Einschalten des Magnetfeldes hatte keinen merklichen Einfluß auf die Stromstärke. Das Rohr wurde für kleine Stromstärken ohne Kühlung benutzt, für größere war es rings umgeben von einem weiteren Glasrohr, durch das Kühlwasser floß. Das Geißlerrohr war zur Verbesserung der Kühlung aus sehr dünnem Glas hergestellt; besonders dünn war die Glaswand der Kapillare, die einfach durch Ausziehen eines Rohrstückes auf eine lichte Weite von 1—1,5 mm hergestellt wurde. Verwendung eines weiteren Rohrs nach Gehrcke und Lau war wegen der Inhomogenität des Magnetfeldes unzulässig. Für Versuche mit Kühlung durch flüssige Luft war ein Eintauchen des Rohres in ein doppelwandiges Gefäß nicht anwendbar.

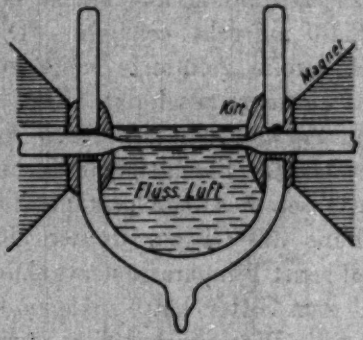


Fig. 1.

Denn es genügt nicht, allein die Kapillare in die Kraftrichtung zu legen; wenn auch nur ein angrenzender Teil des Rohres quer zum Magnetfeld verläuft, ist dort die Stromverdrängung und damit die Vergrößerung der entstehenden Wärme so stark, daß das Glas springt. Deshalb wurde das Geißlerrohr quer durch ein doppelwandiges Gefäß geführt (Fig. 1), in dessen Wände zwei kurze Stücke Glasrohr quer eingeschmolzen waren. In diese wurde das Geißlerrohr eingekittet.[1])

1) Kitt für flüssige Luft: Wasserglas und Talkum, sehr gleichmäßig gemischt, in mehreren dünnen Schichten nacheinander aufgetragen und im Luftzug getrocknet.

Der Wasserstoff — im Kippschen Apparat, gelegentlich auch elektrolytisch hergestellt und über P_2O_5 getrocknet — kann durch Verunreinigungen zu bevorzugter Emission der Balmerserie angeregt werden.[1]) Wasserdampf verliert verständlicherweise — im Gegensatz allerdings zu einer Beobachtung von Wood — bei der Temperatur der flüssigen Luft diese Wirkung. Kaum kontrollierbare Verunreinigungen bewirken oft, insbesondere bei der starken Kühlung, daß die Intensität von H_α sogar der Größenordnung nach schwankt. Wesentlich für Linienschärfe ist geringe Stromdichte. Die hierdurch bedingte Lichtschwäche machte eine Belichtungsdauer von 4—8, ausnahmsweise bis zu 16 Stunden erforderlich. Der Druck wurde konstant gehalten durch Beobachtung der Dunkelraumlänge an der Kathode. Durchweg war Quecksilber vermieden, weil sein Dampf das Wasserstoffspektrum schwächt. Als Stromquelle diente ein Induktorium mit Turbinenunterbrecher. Der Magnet mit längs durchbohrten Polschuhen gab bei einem Luftspalt von 4 mm bei Dauerbelastung ein Feld bis zu 18000 Gauss, bei dem für das Dewargefäß erforderlichen, größeren Polabstand 3500 Gauss. Die Feldstärken wurden mit der Wismutspirale gemessen, nur für stärkere, inhomogene Felder durch die Aufspaltung der s-Komponenten von H_α, die — abgesehen vom Verschwinden der Feinstruktur — nach Croze normal ist.

---

1) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 465ff. 1920; Phil. Mag. 42. S. 729. 1921; F. Paschen, Ann. d. Phys. 39. S. 921. 1912.

Woods Angabe, daß Verunreinigung mit Wasserdampf die Intensität der Balmerserie steigert, wird durch folgende Beobachtung bestätigt: In schlecht getrocknetem Wasserstoff schlug sich auf der Innenwand der gekühlten Kapillare eine Verunreinigung nieder, die nach Aufhören der Kühlung beim Verdampfen zunächst das Rohr überraschend grün färbte, nach wenigen Sekunden schlug die Farbe in ein besonders hell leuchtendes Rot der Balmerserie um. Vermutlich gehört die Grünfärbung dem Spektrum der verdampfenden Moleküle an, deren letzte Spuren sich nur durch Verstärkung der Balmerserie bemerkbar machen. Daß Wasserdampf die Ursache ist, folgt daraus, daß die Erscheinung bei besserer Trocknung ausblieb, jedoch wieder hervorgerufen wurde, sobald eine Spur reinen Wassers zur gekühlten Kapillare hinüberdestilliert wurde. Das grüne Leuchten zeigte in einem Handspektroskop Banden, nach kurzen Wellen abschattiert, mit den Kanten 607 $\mu\mu$, 561 (hell), 520 (hell) 484, 451 (? schwach).

b) Die Intensitätskurve der Spektrallinie.

Die Messung der Intensitätskurve der Spektrallinie erfolgte im wesentlichen nach den von Koch[1]) ausgearbeiteten Methoden; ihr großer Vorzug ist, daß die Fehlerquellen durch Koch eingehend untersucht sind. Jedoch ist für den Übergang von der photometrisch gemessenen Schwärzung zur Intensität des Lichtes die von Koch ausführlich diskutierte Methode der Intensitätsmarken, die mit Hilfe einer Nernstlampe und einer veränderlichen Blende gedruckt werden, nicht mit Sicherheit anwendbar. Denn wie Koch hervorhebt, hängt der Schwärzungsverlauf bei intermittierendem Licht, also beim Geißlerrohr mit Induktorium, von der Art der Intermittenz ab.[2]) An Stelle der Nernstlampe einfach das Geißlerrohr zu benutzen, ist unzulässig, da seine Lichtstärke zeitlich nicht hinreichend konstant bleibt. Wenn auch diese Fehlerquellen möglicherweise keine große Rolle spielen, so sind sie doch durch die folgende Methode leicht zu vermeiden; diese ist wohl von Interesse dadurch, daß sie für jede gleichbleibende Intermittenz anwendbar ist.

Die Kapillare des Geißlerrohrs wird längs auf den Spalt des Vorzerlegungsspektroskopes projiziert. Dicht vor diesem Spalt wird ein Stück photographischer Platte befestigt, das in Stufen von ca. 1 mm Breite zunehmend geschwärzt ist und entsprechend die durchgelassenen Intensitäten in einem meßbaren Verhältnis stufenweise schwächt. *Zeitliche* Intensitätsschwankungen des Geißlerrohrs sind hierbei unschädlich.

Statt dessen macht sich jetzt die Gefahr geltend, daß die Intensität *örtlich* längs des Geißlerrohrs wechselt oder daß durch Besonderheiten des Spektrographen in verschiedenen Höhen des Spektrums verschiedene Intensitäten wirken. Diese geringe Fehlerquelle berücksichtigen wir quantitativ durch eine Kontrollaufnahme ohne die Intensitätsstufen. Aus der Schwärzung der Kontrollaufnahme entnehmen wir die längs des Geißlerrohrs herrschende Intensitätsverteilung graphisch durch sukzessive Annäherung: In erster Annäherung nehmen wir die Lichtstärke des Geißlerrohrs als örtlich konstant an,

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 841—872. 1909.
2) Vgl. K. Schwarzschild, Astrophys. J. 11. S. 92—99. 1900.

zeichnen also die mit den Intensitätsstufen hergestellte Kurve: Schwärzung als Funktion der Intensität (Fig. 2). Jedem gemessenen Punkt dieser Kurve entspricht ein bestimmter Ort des Geißlerrohrs, der auf die entsprechende Stufe projiziert war. Die größte Intensität bezeichnen wir mit 100. Die zur Schwärzung s gehörige Intensität OB sei z. B. kleiner, als der betreffenden Stufe entspricht, weil diese Stelle des Geißlerrohrs weniger intensiv leuchtet, als die zur Intensität 100 gehörige. Das Intensitätsverhältnis dieser Stellen des Geißlerrohrs entnehmen wir der ohne die Stufen aufgenommenen Kontrollaufnahme durch folgende Überlegung: An den entsprechenden Stellen zeigt dies Bild z. B. die Schwärzungen a und b, die nahe der größten Schwärzung liegen werden. Unsere erste Annäherung liefert uns das dazugehörige Intensitätsverhältnis $OC:OD$. Wir korrigieren die zu s gehörige Intensität mit diesem Quotienten. So erhalten wir einen Punkt E der zweiten Annäherung. Von ihr aus können wir entsprechend zu einer dritten Annäherung fortschreiten. Praktisch genügt wohl immer die zweite.

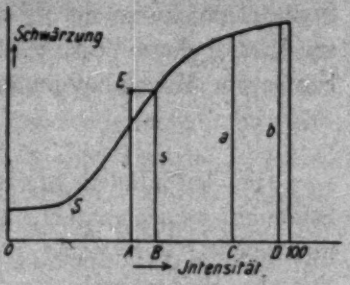


Fig. 2.

Besondere Vorsicht erfordert die Aichung der von den Stufen durchgelassenen Intensitäten. Der nächstliegende Weg, Schwärzungsmessung der Stufen mit dem Mikrophotometer, ist nicht zulässig, da nach Callier[1]) die Absorption in der photographischen Schicht etwas vom Strahlengang abhängt. Deshalb muß diese Messung von vornherein im endgültigen Strahlengang erfolgen. Hierzu wurde nach der erwähnten Methode von Koch die Schwärzungskurve einer Platte im Spektralapparat gemessen, dadurch, daß das Licht einer Nernstlampe durch eine verstellbare Blende an der Collimatorlinse meßbar geschwächt wurde. (Daß die Collimatorlinse gleichmäßig mit Licht erfüllt war, wurde durch die gleichmäßige Schwärzung einer dicht dahinter gestellten Platte nachgeprüft.)

1) A. Callier, Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. S. 257—272. 1909; vgl. auch P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 845. 1909.

Auf die gleiche Platte mit diesen Intensitätsmarken wurde die mit den Stufen hergestellte Markenfolge gedruckt. Die für jede Stufe charakteristische Intensität wurde sodann aus der Schwärzungskurve der Platte abgelesen. Diese Methode hatte annähernd dasselbe Ergebnis wie die Schwärzungsmessung der Stufen im Mikrophotometer.

c) Fehlerquellen.

Die Aufnahmen wurden mit Einfachordnungstellung des Stufengitters ausgeführt, um von vornherein die von Merton untersuchte Verzerrung der Intensitätskurve durch den Einfluß des Stufengitters zu vermeiden.

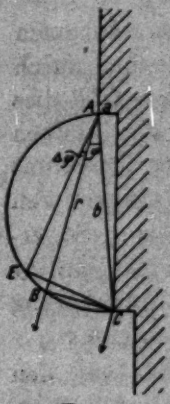


Fig. 3.

Der zugehörige Abstand benachbarter Ordnungen wurde an einem scharfen Trabanten der Quecksilberlinie 5461 gemessen und auf die Wellenlänge von H_α umgerechnet. Das Stufengitter muß für diese Hilfsaufnahme unverändert stehen bleiben und darf nicht, wie es vielleicht zunächst am günstigsten erscheint, auf Doppelordnungstellung des grünen Trabanten neu eingestellt werden. Diese Forderung, die in den vorliegenden Arbeiten und Lehrbüchern anscheinend nicht berücksichtigt wird, ist durch eine Erweiterung der üblichen Überlegung (vgl. P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. Leipzig 1906. S. 214) zu begründen. Fig. 3 zeigt eine einzelne Stufe des Gitters (a = Breite der Stufe; b = Abstand benachbarter Glasecken; r = Länge des Strahls zwischen A und dem über b als Durchmesser geschlagenen Halbkreis; φ = Winkel zwischen r und b). Die gezeichneten, parallelen Strahlen bei B und C mögen sich um ein ganzes Vielfaches von λ, z. B. 8000λ, unterscheiden; in dieser Richtung liegt also Helligkeit. Die links benachbarte Ordnung liegt in der Richtung des Strahles AE, dessen Länge (begrenzt durch den Halbkreis) sich von AB um λ unterscheidet. Wie groß ist $\Delta\varphi = \sphericalangle EAB$? $r = b \cdot \cos\varphi$; also $dr = -b \cdot \sin\varphi\, d\varphi$. Für den Abstand benachbarter Ordnungen ergibt sich hieraus, wenn $\sin\varphi = \varphi$ gesetzt wird, unter Vernachlässigung des Vorzeichens $\Delta\varphi = \lambda/b \cdot \varphi$.

Für den normal zu den Platten auffallenden Strahl ist

speziell $\varphi = a/b$, also $\Delta\varphi = \lambda/a$, die übliche Formel, aus der jedoch nicht geschlossen werden darf, daß $\Delta\varphi$ von φ unabhängig ist. Die allgemeine Formel wurde durch Messung an einem Trabanten der grünen Quecksilberlinie bei verschiedenen Gitterstellungen bestätigt.[1]) Wie groß kann der durch diese Unsicherheit entstehende Fehler in der Messung der Aufspaltung werden? Um die Doppelordnungstellung einzustellen, muß das Gitter (gemessen an dem Beispiel des hier vorhandenen Stufengitters) in einem Bereich von etwa 1,1° gedreht werden, vorausgesetzt, daß in der Nähe des normal zu den Platten einfallenden Strahls beobachtet wird; dem entspricht nach Theorie und Messung eine Änderung von $\Delta\varphi$ um 20%. Diese Unsicherheit verschwindet, wenn an jede Wasserstoffaufnahme *bei gleicher Gitterstellung* die zugehörige Quecksilberaufnahme angeschlossen wird. Da die Objektive der benutzten Gitteraufstellung gut achromatisch waren, machten sie bei der Umrechnung von einer Farbe auf die andere keine Korrektion erforderlich.

Um den von St. John[2]) bei Messung enger Dubletts nachgewiesenen, subjektiven Fehler zu vermeiden, wurde die Linie mit dem Hartmannschen Mikrophotometer oder dem Kochschen registrierenden Mikrophotometer photometriert. Aus der Schwärzungskurve wurde an Hand der Intensitätsmarken die Intensitätskurve als Funktion von λ gezeichnet und diese wie bei Gehrcke und Lau nach Augenmaß in zwei Summanden vom Typ e^{-x^2} zerlegt. Auf Anregung von Herrn Geheimrat Sommerfeld hat Herr Sen eine Methode zur willkürfreien Berechnung der beiden Einzelmaxima ausgearbeitet, über die er demnächst berichten wird.

---

1) Lord Blythswood und E. W. Marchant (Phil. Mag. 49. S. 391 bis 392, 1900) weisen darauf hin, daß eine Drehung des Stufengitters in der einen Richtung aus der „direkten Stellung" den Abstand benachbarter Ordnungen wachsen läßt, während eine Drehung in der anderen Richtung ihn unverändert läßt. Dies letzte scheint mir unzutreffend und dementsprechend die Begründung der Verff. nicht ganz zureichend.

Die von Twyman beobachtete, geringe Linsenwirkung des Stufengitters hängt bei dem benutzten Stufengitter von der Drehung des Gitters ab, so daß nach einer Drehung der Fokus neu eingestellt werden muß.

2) C. E. St. John und L. W. Ware, Astrophys. J. 44. S. 15 bis 38. 1916.

Welchen Einfluß hat zahlenmäßig die Überlagerung eng benachbarter Linien auf den Abstand der Intensitätsmaxima? Für zwei nahe benachbarte Gausssche Fehlerkurven (Abstand der Maxima der Einzelkurven = a; Breite der einzelnen Kurve in halber Höhe = b) ergibt die Rechnung, daß der Abstand der Maxima der Summationskurve um einen Betrag Δa zusammenschrumpft; und zwar erhalten wir die prozentuale Verkleinerung $\Delta a/a$ aus der Gleichung

$$\left(\frac{b}{a}\right)^2 = \frac{2{,}77\left(1-\frac{\Delta a}{a}\right)}{\log\text{ nat}\left(\frac{2-\frac{\Delta a}{a}}{\frac{\Delta a}{a}}\right)}.$$

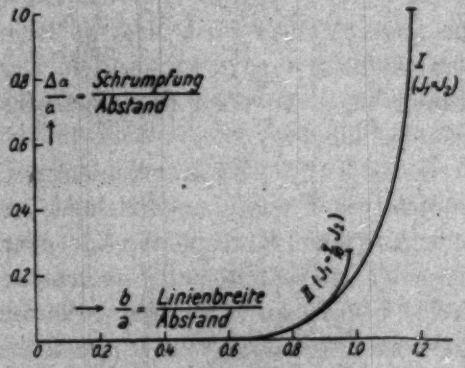


Fig. 4.

Hiernach ist Kurve I der Fig. 4 berechnet; sie zeigt, daß die scheinbare Schrumpfung des Dubletts erst von einer gewissen Unschärfe ab, etwa $b/a = 0{,}8$, merklich wird; dann aber nimmt sie mit zunehmender Unschärfe so schnell zu, daß schon für $b/a = 1{,}18$ beide Maxima zusammenfließen ($\Delta a/a = 1$).[1] Für das Verhältnis der Maximalintensitäten 7 : 10 ergibt die umständlichere Rechnung Kurve II. (Hierbei kommt es nicht mehr zu vollem Zusammenrücken beider Maxima, da schon vorher das Maximum der schwächeren Linie vom steilen Ab-

1) Erochins Beobachtung, daß das Zusammenrücken der p-Komponenten ungefähr proportional dem Quadrat der Feldstärke erfolgt (Ann. d. Phys. 42. S. 1058. 1913), ist wohl durch die Form der Kurve von Fig. 4 zu erklären.

fall der stärkeren aufgenommen wird und hier nur mehr eine Ausbuchtung bewirkt).

Da das Auge enge Dubletts infolge von Kontrastwirkung als völlig aufgelöst wahrnimmt, zwischen denen das Mikrophotometer kaum eine schwache Einsattelung der Schwärzungskurve nachweist, mag diese Fehlerquelle sich wohl viel häufiger geltend machen, als es zunächst den Anschein hat. Als Kriterium dafür, daß die Messung eines Dubletts von diesem Fehler frei ist, genügt deshalb nicht der subjektive Eindruck der Linienschärfe im Okular, noch weniger der Eindruck völlig getrennter Linien auf der Platte. Auch ohne das mühsame Photometrieren kann die Möglichkeit dieses Fehlers — allerdings nicht sein Betrag — beurteilt werden, wenn der Schwellenwert der wirksamen Intensität durch Vorbelichtung herabgedrückt und die Platte mit starker Vergrößerung betrachtet wird.

Der Übergang von der Schwärzung der Platte zur Intensität des Lichts wird durch Vorbelichtung der Platte sehr erleichtert. Die Schwärzungskurve der Platte hat etwa die in Fig. 2, S. 261, gezeichnete Form. Geringe Intensitäten bringen hiernach kaum eine merkliche Schwärzung zustande. Ist jedoch die Platte durch Vorbelichtung etwa bis zum Punkt *S* geschwärzt, wächst ihre Empfindlichkeit. Vor allem kommen auch die schwachen Intensitäten am Rand der Spektrallinie richtig zur Geltung, so daß der Rand wesentlich weiter nach außen verfolgt werden kann. Das ist für die Zerlegung der Intensitätskurve wertvoll. Schärfer allerdings erscheint die Linie aus demselben Grund auf der nicht vorbelichteten Platte.[1]) Deshalb wurde mitunter zur möglichst genauen Messung der Aufspaltung ein Teil der Platte gegen die Vorbelichtung abgedeckt, so daß die Linie über den vorbelichteten und den anderen Teil der Platte reichte.

---

1) Vgl. R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 9. S. 355—356. 1908. Das Verfahren hat Wert, wenn es auf große Empfindlichkeit der Platte oder auf Messung der wahren Intensitätsverteilung ankommt, nicht aber, wenn vor allem auf Linienschärfe Wert gelegt wird, erst recht nicht, wenn es sich um die Aufgabe handelt, ein Linienspektrum aus einem störenden kontinuierlichen Grund herauszuheben.

Die bei Gehrcke und Lau auftretende Unsicherheit durch Überlagerung eines kontinuierlichen Spektrums kam nicht zur Geltung. Das liegt vor allem daran, daß beim Stufengitter durch die Benutzung enger Spalte das kontinuierliche Spektrum stark herabgedrückt werden kann.[1]) Auch wird es wohl in der Kapillare von der Balmerserie stärker überstrahlt als in den von Gehrcke und Lau benutzten, weiten Rohren. Außerdem gestattet die Meßmethode auf den vorbelichteten Platten das Einbiegen der Intensitätskurven in die Horizontale gut zu verfolgen (vgl. Fig. 5 und 6).

III. Ergebnisse.

a) H_α ohne Magnetfeld.

Mit diesen Methoden wurde zunächst die Aufspaltung von H_α ohne Magnetfeld mit Kühlung durch flüssige Luft gemessen. Auf den Aufnahmen, vor allem ohne Vorbelichtung, glaubt das Auge beide Komponenten völlig getrennt durch einen nicht geschwärzten Zwischenraum wahrzunehmen. Wie groß hierbei die Täuschung durch Kontrastwirkung ist, zeigt die Intensitätskurve (Fig. 5a). Nach Zerlegung in zwei Gausssche Fehlerkurven ergibt sich die wahre Aufspaltung im Mittel zu 0,140 A.-E. möglicher Fehler 0,008. Der Abstand der Schwärzungsmaxima ist etwa 5 % kleiner. Zur Beurteilung des möglichen Fehlers wurde die Zerlegung durch mehrere Beobachter unabhängig voneinander ausgeführt. Theoretisch berechnet Kramers[2]) in Erweiterung der Sommerfeldschen Theorie die Aufspaltung von H_α dadurch, daß er das Intensitätsverhältnis der Komponenten auf Grund des Korrespondenzprinzips zunächst ohne elektrisches Feld abschätzt, zu 0,141 A.-E.; je nach der Stärke des zwischenmolekularen, elektrischen Feldes wird der Wert noch um einige Prozent größer. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie ist gut.

---

1) Über die bei Stufengitter und Lummerplatte zu benutzenden Spaltbreiten vgl. E. Gehrcke, Die Anwendung der Interferenzen, Braunschweig 1906, S. 71.

2) H. A. Kramers, Intensities of spectral lines. Dän. Ges. d. Wiss. 1919. S. 287—384. Vgl. auch die Zahlenbeispiele bei R. T. Birge, Phys. Rev. 17. S. 594. Fig. 1. 1921.

b) Zeemaneffekt der Feinstruktur.

Bei der Messung des Zeemaneffekts handelt es sich in erster Linie um Aufklärung des von Erochin beobachteten, anomalen Zusammenrückens der beiden *p*-Komponenten, die nach der Theorie unverschoben bleiben, mit wachsendem Magnetfeld. Aus Fig. 4 folgt, daß eine solche Erscheinung zu erklären ist, entweder durch Verbreiterung der einzelnen Komponenten oder durch tatsächliches Zusammenrücken der Komponenten, das jedoch wegen der Steilheit der Kurve von Fig. 4 nur geringfügig zu sein braucht. Eine Entscheidung wird möglich, wenn wir aus der Schwärzungskurve die Intensitätskurve konstruieren und diese in zwei Kurven vom Typ e^{-x^2} zerlegen. An den von Erochin veröffentlichten Kurven ist diese Überlegung nicht nachträglich durchzuführen, da sie nur Schwärzungen darstellen; deshalb beweist auch seine Aufnahme Fig. 7 der im Magnetfeld scheinbar verengerten Linie nur ein Verschwimmen, aber nicht mit Sicherheit eine Verengerung des Dubletts.

Die Aufnahmen, bei denen immer H_α mit und ohne Magnetfeld auf dieselbe Platte photographiert wurde, ebenso subjektive Beobachtung, zeigten den von Erochin beob-

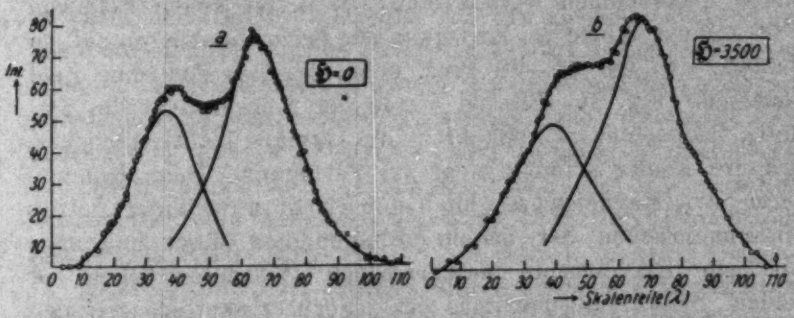


Fig. 5.

achteten Effekt. Das Zusammenrücken der beiden *p*-Komponenten schien sogar noch etwas schneller zu erfolgen, als von Erochin angegeben. Eine Aufnahme mit Kühlung des Geißlerrohres durch flüssige Luft zeigt Fig. 5, *b* mit Magnetfeld von 3500 Gauss, *a* zum Vergleich ohne Feld unter sonst gleichen Bedingungen. Die Zerlegung, die vor allem bei *b* unvermeidlich etwas hypothetisch ist, führt an beiden Kurven

auf merklich die gleiche Aufspaltung. Die Breite der einzelnen Komponente (= b der Formel von S. 264) wird im Magnetfeld etwas vergrößert und bewirkt hier das Verschwimmen des Dubletts. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle zusammengestellt.

$\mathfrak{H}$	$\Delta\lambda$ (A.-E.)	b (A.-E.)	Intens.-Verh.
0	0,143	0,13	6,7 : 10
3500	ca. 0,143	ca. 0,15	ca. 6,1 : 10

Die letzte Spalte enthält das Verhältnis der Maximalintensitäten; die längere Welle ist die intensivere.

Die Aufnahmen mit stärkeren Feldern konnten nicht mit Kühlung durch flüssige Luft ausgeführt werden, da in dem engeren Polabstand das Gefäß für flüssige Luft nicht mehr Raum fand. Bei stärkeren Feldern zeigten diese Aufnahmen, daß das Dublett der p-Komponenten zu einer einzigen Linie zusammenfloß, deren Zerlegung in zwei Nachbarlinien nur hypothetisch durchgeführt werden konnte, deren Breite jedoch so gering war, daß hier doch wohl ein Zusammenrücken der einzelnen Linien angenommen werden muß. Z. B. bei einem Feld von 18000 Gauss führte die Zerlegung der Intensitätskurven auf ein Dublett, das um 23—28 Proz. enger war als das ohne Feld gemessene (Fig. 6). Hierbei wurde der Schwerpunkt des Dubletts, beobachtet im Fadenkreuz des Okulars, nicht verschoben. Stärkere Felder standen nicht zur Verfügung. Beim Kommutieren des Magnetstroms blieb der Effekt unverändert. Dies Zusammenrücken der beiden Komponenten hängt zusammen mit dem von Erochin beschriebenen Zusammenrücken der beiden Schwärzungsmaxima, ist jedoch wesentlich geringer. Diese Anomalie ist klein verglichen mit der normalen Zeemanaufspaltung. Um festzustellen, ob im Magnetfeld die Linie nur infolge geringerer Intensität durch Fehler der Methode schmäler erscheint, wurde diese Aufnahme gelegentlich erheblich kräftiger belichtet als die Vergleichsaufnahme ohne Magnetfeld (s. Fig. 6). Das Ergebnis ist jedoch immer dasselbe, unabhängig von der Belichtungsdauer.

Die Genauigkeit der Messung reicht nicht hin, um das Gesetz erkennen zu lassen, dem das Zusammenrücken der Kom-

ponenten folgt. Eine Aufnahme bei 4300 Gauss zeigte die Wirkung vielleicht schon, deutlicher eine Aufnahme bei 6700 Gauss. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Breite der einzelnen Komponente (Fig. 5) ist nicht auf allen Aufnahmen nachweisbar, und gerade bei starkem Feld (18000 Gauss; Fig. 6)

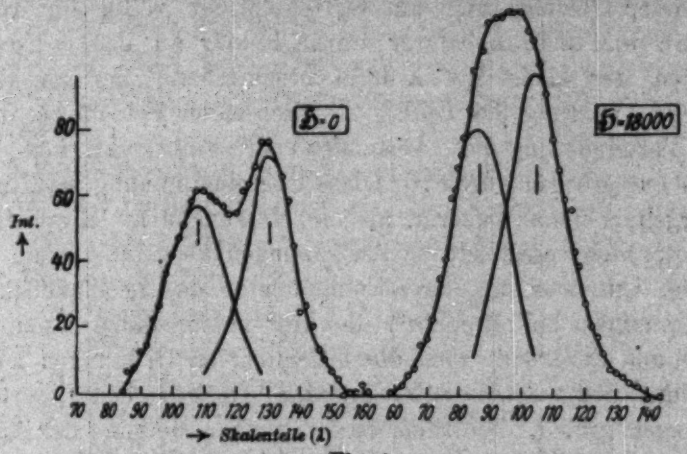


Fig. 6.

sehr unerheblich; dieser Beobachtung ist deshalb kein großes Gewicht beizulegen. Dagegen ist das Zusammenrücken der Komponenten bei starken Feldern auf allen Aufnahmen zu erkennen. Eine genauere Messung dieser kleinen Abstände verschwimmender, unscharfer Wasserstofflinien erscheint völlig aussichtslos. Die Schwierigkeit dieser Messung folgt schon aus den widerspruchsvollen Ergebnissen, zu denen in den letzten Jahren die weit einfachere Messung der Aufspaltung ohne Magnetfeld geführt hat.

Diese Aufnahmen wurden durch subjektive Beobachtung bestätigt. Schon bei schwachem Feld fällt das Verschwimmen des Dubletts auf, während das Zusammenrücken der Komponenten ungefähr von 8000 Gauss ab sichtbar wird. Beim Einschalten von 18000 Gauss ist deutlich das Zusammenrücken der Komponenten zu einer einzigen Linie zu erkennen, schmäler als das ursprüngliche Dublett, wenn auch noch nicht so schmal wie eine einzelne Komponente. Daß bei 18000 Gauss die Komponenten jedenfalls noch nicht zu einer ganz schmalen Linie zusammengeflossen sind, ist besonders deutlich zu sehen, wenn

das Geißlerrohr durch aufgespritzte flüssige Luft gekühlt wird. Diffuse Ränder treten nicht auf, so daß dies Verschwimmen des Dubletts durch *Zusammenrücken* der Komponenten auch subjektiv wohl sicher unterscheidbar ist von einem Verschwimmen durch *Verbreiterung* der Komponenten.

Dieser Beobachtung an H_α entspricht völlig die von Hansen und Jacobsen für starke Felder an den p-Komponenten der Linie He^+ λ 4686 beschriebene „geringe allmähliche Änderung des Bildes bei wachsender Feldstärke, die einer Verminderung des Abstandes der Feinstrukturkomponenten entsprechen würde".[1]) Diese Übereinstimmung bestätigt das Ergebnis um so sicherer, als die Messungen an H und He mit wesentlich verschiedenen Anordnungen ausgeführt sind.

Bei Untersuchung der s-Komponenten des Zeemaneffekts verschwammen bei Erochin[2]) die vier entstehenden Komponenten und außerdem noch die benachbarten Ordnungen miteinander. Beim Stufengitter ist der Abstand benachbarter Ordnungen größer. Trotzdem ist die genaue Messung der Aufspaltung, wenn auch nur vier nicht völlig scharfe Linien einander überlagern, nicht durchführbar, da wie wir sahen, schon das Verschwimmen von zwei Nachbarlinien miteinander eine merkliche Verschiebung ihrer Lage vortäuschen kann. Deshalb genügte für die s-Komponenten subjektive Beobachtung. Zu erwarten ist, wenn der Theorie entsprechend normaler Zeemaneffekt eintritt, eine Vereinfachung der Erscheinung für ein Feld von 3500 Gauss; denn hierfür fallen gerade die inneren Komponenten zusammen. In der Tat sind bei dieser Feldstärke, ganz gut auch noch bei benachbarten Werten, im Okular drei äquidistante Linien zu sehen, deren mittlere weitaus intensiver leuchtet als die äußeren. Auch bei Kühlung des Geißlerrohrs mit flüssiger Luft sind diese Linien leider nicht scharf genug, um etwa durch möglichst scharfe Einstellung dieses scheinbaren Tripletts eine genaue Messung der Zeemanaufspaltung zu ermöglichen.

Bei stärkeren Feldern erschien auf jeder Seite nur eine nicht ganz scharfe s-Komponente, die keine Spur mehr von

1) Vgl. die oben S. 256 genannte Arbeit, S. 28.
2) Vgl. die S. 256 angegebene Arbeit, S. 1059.

der ursprünglichen Dublettstruktur der ungestörten Linie H_α erkennen ließ, ein Beweis dafür, daß auch die *s*-Komponenten durch Einwirkung des Magnetfeldes unscharf werden; ob auch an ihnen ein Zusammenrücken der Feinstrukturkomponenten eintritt, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da für starke Felder die Messung durch Überlagerung benachbarter Ordnungen erschwert wird. Die beste Auflösung gelang bei etwa 11000 Gauss; sie schien ein Zusammenrücken um etwa 14 Proz. zu zeigen.

Bei Beobachtung der *s*-Komponenten war trotz des Nicols am Ort der *p*-Komponenten die Spur einer Linie erkennbar und auch das umgekehrte, wenn auch wohl noch schwächer.

Das beschriebene, anomale Verhalten von H_α deutet nicht mit voller Sicherheit auf eine Abweichung von der Sommerfeldschen Theorie hin. Denn ausgeschlossen ist die Erklärung nicht, daß diese scheinbaren, kleinen Verschiebungen nur durch Veränderung des Intensitätsverhältnisses der zusammengeflossenen Feinstrukturkomponenten vorgetäuscht werden. Bei dieser Auffassung müßte eine Abschwächung der „erlaubten Komponenten" gleichzeitig mit einem Aufleuchten von „verbotenen" angenommen werden. Nähere Überlegung zeigt, daß für H_α und für die Heliumlinie „verbotene" Komponenten in Frage kommen, denen der Sprung 0 der azimutalen Quantenzahl gemeinsam ist.

Sehen wir von dieser Deutung ab, so weisen die Beobachtungen, insbesondere an den genauer untersuchten *p*-Komponenten, auf einen Paschen-Backeffekt hin. Jedoch soll diese Bezeichnung nicht auf Gleichheit des Vorgangs im Atom des Wasserstoffs und etwa des Natriums hindeuten. Dem Paschen-Backeffekt entspricht, daß Croze[1]) an H_α, H_β, H_γ und H_δ — ohne Zerlegung in Feinstruktur — bei starken Feldern (24000 Gauss) normalen Zeemaneffekt nachgewiesen hat. Ein Unterschied gegenüber allen anderen Mehrfachlinien besteht jedoch darin, daß hier für schwache Felder keine anomale Aufspaltung eintritt. Auch scheint diese Wirkung des Magnet-

1) F. Croze, Compt. rend. 154. S. 1410—1411. 1912; 155. S. 1607 bis 1610. 1912; 157. S. 1061—1063. 1913. Ann. de phys. [9] 1. S. 85—134. 1914.

feldes auf H_α schwächer zu sein, als Paschen und Back[1]) sie am Beispiel des Sauerstofftripletts 3947 beschreiben. Diese Beobachtungen am Wasserstoff zusammen mit denen von Hansen und Jacobsen am ionisierten Helium deuten vielleicht auf das folgende, einfache Gesetz hin: Die Linien des Wasserstoffes und der wasserstoffähnlichen Atome zeigen in schwachen Feldern normalen Zeemaneffekt jeder einzelnen Feinstrukturkomponente; in starken Feldern rücken die Komponenten zusammen zu einer einzigen Linie, die als ganzes ebenfalls normalen Zeemaneffekt aufweist. Bewiesen ist dies Gesetz jedoch erst, wenn die Untersuchung ausgedehnt ist auf die s-Komponenten mit Hilfe eines Rowlandschen Gitters, auf stärkere Felder und wenn möglich auf die höheren Glieder der Serien; diese Messungen sind mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln nicht durchführbar. Nur das Verhalten in schwachen Feldern bestätigt die Sommerfeldsche Theorie, während ein Übergang zum Paschen-Backeffekt nicht mit ihr vereinbar zu sein scheint.

IV. Über die Ursache der im Magnetfeld auftretenden Unschärfe.

a) Beziehungen zum Starkeffekt.

Wegen der großen Bedeutung des Starkeffektes für die Linienverbreitung ist zu fragen, ob das mit dem Magnetfeld zunehmende Verschwimmen der Dublettkomponenten von H_α mit diesem Effekt zusammenhängt. Einige Wahrscheinlichkeit hierfür entnehmen wir einem Vergleich verschiedener Linien. Hierzu dürfen jedoch Beobachtungen, bei denen der Strom quer zum Magnetfeld stand, nicht herangezogen werden. Die Unschärfe tritt bei H_α auf. Ob sie bei der Linie H_γ mit ihrer viel höheren Empfindlichkeit gegen Starkeffekt entsprechend stärker auftritt, war nicht nachzuweisen, da H_γ in der Kapillare von vornherein so unscharf erschien, daß diese Zunahme der Unschärfe sich genauer Messung entzog. An der Linie 4686 des He^+, die ebenfalls Starkeffekt zeigt, ist diese Art Verbreiterung durch Hansen und Jacobsen[2]) beobachtet. Als

1) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. S. 897—932. 1912, insbesondere Bild 18 der Tafel VII.

2) Vgl. die auf S. 256 angegebene Arbeit S. 19—20.

Gegenbeispiel können die Grundlinien der zweiten Triplettnebenserie des Zinks dienen, die nach den von Stark gefundenen Gesetzmäßigkeiten[1]) frei von Starkeffekt sind. Daß sie ihre volle Schärfe im Magnetfeld bewahren, ist aus folgenden Beobachtungen zu schließen: Fortrat[2]) sieht den Zeemaneffekt der Zinklinie 4680 an Stelle eines Präzisionsmeßinstrumentes für starke Felder. Weiss und Cotton[3]) führen die Messungen bis 36000 Gauss durch und betonen, daß die Genauigkeit um so größer ist, je stärker das Feld; beides Beweise dafür, daß das Feld keine Unschärfe verursacht. Die vorliegenden Beobachtungen sind jedoch viel zu spärlich, um den Zusammenhang mit dem Starkeffekt sicher zu stellen.

Gegen einen solchen Zusammenhang spricht andererseits, daß die bei starken Magnetfeldern beobachtete *Verengerung* des Dubletts nicht zu der von Kramers[4]) durchgeführten Theorie der Intensitätsverhältnisse bei schwachen elektrischen Feldern paßt. Kramers findet, daß der Starkeffekt von H_α beginnt mit dem Auftauchen von zwei schwachen Komponenten, die dicht *außen* neben den ursprünglichen liegen, die also den Eindruck einer *Erweiterung* des Dubletts bewirken.

Ist dieser Gegensatz zwischen der beschriebenen magnetischen Verengerung des Dubletts und der Starkeffektverbreiterung auch im Versuch nachweisbar? Zur Prüfung dieser Frage wurden beide Erscheinungen unmittelbar miteinander verglichen. Im selben Geißlerrohr wurde mit dem Stufengitter beobachtet zunächst das geschilderte Zusammenfließen der p-Komponenten im Magnetfeld, sodann ohne Magnetfeld das Zusammenfließen der Komponenten bei Parallelschaltung einer oder mehrerer Leydener Flaschen. In der Tat war bei Flaschenentladung die Linie wesentlich breiter und ihr Rand viel unschärfer als im starken Magnetfeld, in dem trotz des Verschwimmens beider Komponenten der äußere Rand des Dubletts scharf blieb. Wie sicher dieser Gegensatz erkennbar ist, zeigt folgender Versuch: Kapazität bzw. Magnetfeld wurden

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914. S. 75.

2) R. Fortrat, Compt. rend. 155. 1237—1239. 1912.

3) P. Weiss u. A. Cotton, Journ. d. Phys. 6. 429—445. 1907.

4) Vgl. die S. 266 angegebene Arbeit.

so eingestellt, daß das Dublett eben verschwamm; auch wurden ihre Größen variiert. Der Beobachter konnte am Okular des Stufengitters lediglich aus dem Anblick des verschwimmenden Dubletts in 14 aufeinander folgenden Versuchen ohne Zögern ausnahmslos richtig aussagen, ob Flaschenentladung oder Magnetfeld die Ursache des Verschwimmens ist; die Schaltung wurde ohne Wissen des Beobachters von einem anderen hergestellt. Besonders wurde darauf geachtet, daß die verschiedenen Schaltungen sich nicht durch die Lichtstärke der Linie oder sonst eine Nebensächlichkeit unterschieden. Zur Sicherung wurde diese subjektive Beobachtung am Okular von zwei Beobachtern ausgeführt. Ganz dasselbe Ergebnis hatte die Aufnahme der Intensitätskurven. Die Breite des gesamten Dubletts H_α, gemessen in halber Höhe des Intensitätsmaximums, ergab sich, wenn sie an der ungestörten Linie zu 1 gesetzt wird, an der Linie im Magnetfeld zu 0,75, dagegen an der Linie ohne Feld mit Flaschenentladung zu 1,2. Außerdem ruft Flaschenentladung einen kontinuierlichen Grund hervor, der im Magnetfeld ausbleibt. Der Versuch beweist, daß hier ein Fall von Verschwimmen eines Dubletts vorliegt, der nicht wie die Stromverbreiterung lediglich durch Starkeffekt des Atomfeldes zu erklären ist. Trotzdem bleibt ein Zusammenhang mit dem Starkeffekt immerhin denkbar, da vielleicht die Wirkung des hypothetischen elektrischen Feldes durch das gleichzeitig wirkende Magnetfeld beeinträchtigt wird.

Diese mögliche Erklärung führt auf die Frage, ob allgemein die durch Starkeffekt der Atomfelder hervorgerufene Linienverbreiterung durch ein Magnetfeld zum Zusammenschrumpfen gebracht werden kann. Daß dies der Fall zu sein scheint, zeigt folgender Versuch: Durch Kondensatorentladung wurde H_α zu kräftiger Verbreiterung gebracht. Beim Einschalten von 18000 Gauss schrumpfte die Linie, betrachtet in der p-Komponente, merklich zusammen.

b) Ist eine Ursache für Starkeffekt nachweisbar?

Wodurch kann bei der benutzten Anordnung ein unbeabsichtigter Starkeffekt entstehen? Zunächst ist zu prüfen, ob er vom Potentialgefälle in der Kapillare herrührt. Daß dies Gefälle vom Magnetfeld erhöht wird, gilt für Röhren, die

quer zum Feld liegen. In unserem Fall wäre eine solche Wirkung immerhin denkbar, wenn z. B. durch Inhomogenität des Eisens der Polschuhe das Feld verzerrt wird. Zur Entscheidung der Frage wurde das Potentialgefälle längs der Kapillare mit Sonden gemessen. Die Fehlerquellen der Sondenmethode[1]) stören die Messung einer Spannungsänderung nicht, so lange das Magnetfeld nicht den Vorgang an der Sonde beeinflußt. Um dies zu vermeiden, wurden die Sonden nach Möglichkeit dem Magnetfeld entzogen. Zwei Platinsonden wurden in die dem Feld ausgesetzte Kapillare eingeschmolzen und zwar so, daß sie in die Bohrung der Polschuhe zu liegen kamen, wo bei der besonders großen Eisenmasse der benutzten Polschuhe kein erhebliches Feld herrschen konnte. Die Röhre wurde durch eine Influenzmaschine mit Gleichstrom betrieben, die Sondenspannung und die Gesamtspannung mit Braunschen Elektrometern gemessen. Das Ergebnis ist: Durch Einschalten des Magnetfeldes *sank* die Sondenspannung etwas, während dieser Einfluß bei der viel größeren Gesamtspannung nicht bemerkbar war. Ob dieser geringe Effekt durch einen Vorgang an der Sonde vorgetäuscht wird, kann unentschieden bleiben. Bestimmt aber trat keine so wesentliche Steigerung des Spannungsgefälles ein, daß wir ihr einen merklichen Starkeffekt zuschreiben können. Das Potentialgefälle ohne Magnetfeld betrug 60 Volt pro Zentimeter; mit Magnetfeld kann es nicht zahlenmäßig angegeben werden, da die Sonden ein Stück Kapillare herausgriffen, das nur zum Teil im Felde lag.

Hansen und Jacobsen[2]) weisen auf die Möglichkeit hin, daß bei Untersuchung des Zeemaneffektes ein geringer Starkeffekt zustande kommt an den leuchtenden Atomen, deren Wärmegeschwindigkeit eine erhebliche Komponente quer zum Magnetfeld besitzt. W. Wien[3]) hat einen derartigen Effekt theoretisch vorhergesagt und an Kanalstrahlen, die quer zum Magnetfeld verlaufen, nachgewiesen. Für unsere Versuche läßt sich der Betrag dieses Effektes abschätzen. Nehmen wir die Temperatur zu 300° C. an und das Feld zu 6000 Gauss, so

1) Vgl. R. Reiger, Verh. d. d. phys. Ges. 15. 271—285. 1913.
2) Vgl. die S. 256 genannte Abhandl. S. 24.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. 49. S. 842—850. 1916.

werden die Atome, deren Wärmebewegung zufällig senkrecht zum Feld erfolgt, einen Starkeffekt erleiden durch ein scheinbares, in Richtung des Vektors $[\mathfrak{v}.\mathfrak{H}]$ gelegenes elektrisches Feld von 22 Volt pro Zentimeter. Dies reicht nicht zur Erklärung der beobachteten Linienverbreiterung hin.

Bestätigt wird diese Abschätzung durch den auf S. 267 beschriebenen Versuch: Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft macht sich diese Linienverbreiterung stark geltend (s. Fig. 5b); sie kann also nicht mit der Wärmebewegung der Atome zusammenhängen.

Die Ergebnisse über die Ursache eines Starkeffektes, der als mittelbare Folge des Magnetfeldes auftritt, sind also nur negativ.

Um das Problem der vorstehenden Arbeit, die Aufspaltung der Feinstrukturkomponenten, auch für den Starkeffekt zu lösen — soweit das bei dem zu erwartenden Linienreichtum denkbar ist — erscheint wegen ihrer Lichtstärke die Anordnung von Lo Surdo am günstigsten, also die Untersuchung des Effektes in der ersten Kathodenschicht. Der Versuch ergab jedoch, daß die Lichtintensität dieser Schicht nicht annähernd zur Beobachtung mit dem Stufengitter hinreicht.

Die Ergebnisse der Arbeit stehen für die feldfreie Aufspaltung und für den Zeemaneffekt kleiner Felder im Einklang mit der Sommerfeldschen Theorie. Im Widerspruch zu ihr scheint jedoch das für stärkere Felder beobachtete Zusammenrücken der Feinstrukturkomponenten zu stehen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre mannigfache Förderung schulde ich Herrn Geheimrat W. Wien aufrichtigen Dank.

Zusammenfassung.

Die Sommerfeldsche Quantentheorie der Feinstruktur und des Zeemaneffektes wird an der Feinstruktur der roten Wasserstofflinie H_α durch Messung mit einem Stufengitter geprüft. Zur Aufklärung von Widersprüchen zwischen früheren Messungen werden Fehlerquellen, die teils speziell die Stufengitteraufnahmen, teils allgemein die Messung enger, unscharfer Dubletts beeinträchtigen, eingehend untersucht.

Die Aufspaltung des Dubletts H_α ohne Magnetfeld ergibt sich zu 0,140 A.-E, möglicher Fehler 0,008.

Für die *p*-Komponenten des Zeemaneffektes ergibt die Messung, daß bei schwachen Feldern die Dublettkomponenten sich nicht merklich verschieben, sich jedoch etwas verbreitern und dadurch ein Zusammenrücken der Maxima vortäuschen. Für stärkere Felder fließen die Komponenten zusammen zu einer Linie, die schmäler ist, als daß sie als Summe der beiden ursprünglichen, nunmehr verbreiterten aufgefaßt werden kann. Die Zeemanaufspaltung der *s*-Komponenten ist für kleine Felder normal; für starke Felder zeigen auch sie ein Verschwimmen der Feinstrukturaufspaltung. Diese Beobachtungen zusammen mit Messungen am He^+ geben, falls sie nicht durch Änderung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten erklärt werden können, den Eindruck eines Paschen-Backeffektes, der für kleine Felder von normaler Aufspaltung der einzelnen Feinstrukturkomponenten ausgeht.

Die Möglichkeit eines unbeabsichtigten Starkeffektes wird nachgeprüft. Zunächst zeigt ein Vergleich des Zeemaneffektes von H, He^+ und Zn, daß gerade die gegen Starkeffekt empfindlichen Linien im Magnetfeld unscharf werden. Gegen den Zusammenhang mit dem Starkeffekt spricht andrerseits ein sicher erkennbarer Gegensatz zwischen der magnetischen *Verengerung* des Wasserstoffdubletts und seiner *Erweiterung* durch große Stromdichte. Jedenfalls entsteht kein Starkeffekt dadurch, daß das Magnetfeld das Potentialgefälle in der Kapillare erhöht, und ebenfalls nicht durch die Wärmebewegung der Atome quer zum Magnetfeld.

München, Physikal. Institut der Universität, 18. März 1922.

(Eingegangen 18. März 1922.)

2. *Über Spannungen und Drücke in Grenzflächen und Trennungsflächen eines Fluidums. Quellung;* von *H. Hulshof.*

In dieser Abhandlung wollen wir u. a. versuchen, eine Erklärung über das Entstehen der Quellung zu geben, indem wir die Erscheinung der letzteren als eine Kapillarerscheinung auffassen. Der Ausgangspunkt wird dabei die Annahme sein, daß die Summe des Druckes und des Molekulardruckes (die Folge der Molekularattraktion) in irgendwelchem Punkt eines Fluidums in allen Richtungen denselben Wert habe und, gleich wie die Entropie, bloß von der Dichtigkeit und Temperatur in diesem Punkt bestimmt wird. Bezeichnen wir den Druck und den Molekulardruck in der Richtung senkrecht auf die Übergangsschicht oder Grenzschicht durch den Index $_1$ und in der mit dieser Schicht parallel gehenden Richtung durch den Index $_2$, so gilt in einem Punkt dieser Schicht

$$p_1 + M_1 = p_2 + M_2 = p + M = \vartheta,$$

worin p und M den Druck und Molekulardruck vorstellen, wie diese zur homogenen Phase der in dem Punkt vorhandenen Dichtigkeit ($\varrho = 1/v$) gehören. Die Summe der beiden Drücke ist der kinetische Druck ϑ und letzterer wird, wenn man die Zustandsgleichung von van der Waals anwendet, durch $\frac{RT}{v-b}$ gegeben; in diesem Falle gilt $M = \frac{a}{v^2} = a\varrho^2$.

Denken wir uns in einem Gefäß mit horizontalen und vertikalen Wänden unten eine Flüssigkeit und darüber gesättigten Dampf mit den Dichtigkeiten ϱ_1 und ϱ_2, so daß $\varrho_1 > \varrho_2$. Die Trennungsfläche denke man sich horizontal, obgleich wir bequemlichkeitshalber auf den Einfluß der Schwerkraft verzichten wollen. Folglich haben wir drei verschiedene Übergangsschichten, Dampf an der festen Wand, Dampf-Flüssigkeit und Flüssigkeit an der festen Wand. Wir nehmen an, daß im Fluidum die Dichtigkeit sich nur kontinuierlich verändert. Man wird die Energie in einer solchen Form ausdrücken

müssen, daß wir einzelne Schwierigkeiten, die sich in der Nähe der Wand erheben, umgehen. Wir müssen bemerken, daß jede Molekularattraktion, sowohl die vom Fluidum auf das Fluidum, wie auch jene von der festen Wand auf das Fluidum, ausschließlich den Molekulardruck beeinflussen. Äußere Kräfte, wie die Schwerkraft, beeinflussen den äußeren Druck. Der konstante Druck in dem Gefäße sei p_1; dieser Druck hat in den homogenen Phasen in jeder Richtung denselben Wert. In den drei Übergangsschichten hat nur in der senkrecht auf diese Schichten gehenden Richtung der Druck den Wert p_1; in der Richtung dieser Schichten selbst hat der Druck einen ganz anderen Wert p_2, der in verschiedener Höhe der Schicht ganz verschieden sein kann und bei hinreichend niedriger Temperatur auch negative Werte haben kann. Ziehen wir eine Linie senkrecht auf die Übergangsschichten und messen wir auf derselben die Entfernung h. Der Wert $h = 0$ soll bei den verschiedenen Übergangsschichten an der Seite der größeren Dichtigkeit in der homogenen Phase oder in der festen Wand liegen. In der homogenen Flüssigkeit (Dichtigkeit $= \varrho_1$) ist die Energie nur eine Funktion von ϱ und wird für die Masseneinheit durch $\varepsilon_1 = C - a\varrho_1$ gegeben, worin a eine der Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung ist. Die kinetische Energie wurde in die Größe C aufgenommen, die, indem die Temperatur konstant ist, als eine Konstante behandelt werden darf. Diese Konstante werden wir weiter weglassen. Bringen wir die Masseneinheit aus der homogenen Flüssigkeitsphase, wo die konstante Dichtigkeit ϱ_1 herrscht, in der Richtung h zu einem in der Übergangsschicht in der Höhe h gelegenen Punkt, wo die Dichtigkeit ϱ und die Energie ε ist, so wird hier gelten:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \tfrac{1}{2}\int_0^h f(h)\,dh,$$

wenn $f(h)$ die Kraft vorstellt, mit welcher die Masseneinheit auf seinem Wege zur Phase mit der Dichtigkeit ϱ_1 gezogen wird. Diese Kraft ist also $2\,(d\varepsilon/dh)$. In einer früher von mir gegebenen Erklärung[1]) vom Entstehen der Oberflächenspannung beim Übergang der Flüssigkeit in gesättigten Dampf

1) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Nat. Dl. VIII. A°. 1899. 1900.

wurde als Definition des Molekulardrucks pro Flächenelement do angenommen, daß es die Kraft sei, mit welcher aller Stoff an der einen Seite der ebenen Fläche, worin do gelegen ist, das an der anderen Seite der Fläche gelegene und senkrecht darauf ruhende Säulchen dieses Stoffes mit do als Grundfläche in der normal auf diese Fläche gehenden Richtung anziehe. Der Molekulardruck wurde in einem Punkt also aus dem Zustand der unmittelbaren Umgegend definiert, so daß sich aus der gewählten Definition direkt ergab, daß der Molekulardruck in der normal auf die Übergangsschicht laufenden Richtung einen anderen Wert als in der Richtung jener Schicht hat. Aus dem berechneten Wert des Molekulardrucks in der senkrecht auf die Übergangsschicht gehenden Richtung (M_1) im Zusammenhang mit dem für die Energie bestimmten Wert ergibt sich:

$$dM_1 = -2\varrho \frac{ds}{dh} dh.$$

Wenn wir den alten Standpunkt einnehmen, daß der Molekulardruck verursacht werde, indem die verschiedenen Schichten, aus denen die ganze Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf besteht, infolge der Molekularattraktion wie durch äußere Kräfte nach innen getrieben würden, so können wir sagen, daß der Molekulardruck in irgendwelchem Punkt der Übergangsschicht dem Molekulardruck in der Flüssigkeitsphase gleich sei, vermindert um die Kraft, mit welcher die Säule des Stoffes mit der Einheit des Durchschnittes von der durch den Punkt angebrachten, parallel mit dem Flüssigkeitsspiegel gehenden Fläche und der homogenen Flüssigkeitsphase begrenzt, nach innen gezogen werde oder dem Molekulardrucke in der Dampfphase gleich sei, vermehrt um die Kraft, mit welcher die Säule des Stoffes mit der Einheit des Durchschnittes von der homogenen Dampfphase und der durch den Punkt angebrachten Fläche begrenzt, nach innen gezogen werde. Diese Definition, die ihr Analogon in der Wirkung einer äußeren Kraft, z. B. der Schwere findet, welche in der Richtung jener Kraft den äußeren Druck erhöht, hat oft zu dem sehr unrichtigen Gedanken geführt, daß der Molekulardruck an irgendwelchem Punkt der Übergangsschicht jetzt auch in allen Richtungen denselben Wert haben würde, wie dies mit dem äußeren Druck unter dem Einfluß der Schwere der Fall war. Sie ergibt einen Wert des Molekulardruckes, der nur in der Richtung senkrecht

auf die Übergangsschicht richtig ist. Denken wir uns in der Übergangsschicht in der Richtung derselben in der Höhe h die Flächeneinheit und diese Einheit als Grundfläche eines Säulchens mit der Höhe dh, so wird die Kraft, mit welcher dieses Stoffsäulchen, dessen Dichte ϱ ist, nach innen gezogen wird, $f(h)\varrho dh$, zugleich die Differenz des Molekulardrucks zwischen zwei Punkten der unteren und oberen Fläche des Säulchens darstellen und sonach erhält man auch auf diese Weise:

$$dM_1 = -2\varrho \frac{d\varepsilon}{dh} dh.$$

Die Energie in einem beliebigen Punkt der Übergangsschicht

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \quad \text{usw.}$$

kann man immer durch $\varepsilon = \varepsilon_h + \varepsilon'$ vorstellen, worin ε_h die Energie darstellt, die zur homogenen Phase von der Dichte ϱ also $C - a\varrho$ gehört, während ε' mithin den Betrag angibt, mit dem die Energie in einem beliebigen Punkt der Übergangsschicht die Energie der homogenen Phase von der in diesem Punkt anwesenden Dichte übertrifft. Also

$$dM_1 = -2\varrho \left(\frac{d\varepsilon_h}{dh} + \frac{d\varepsilon'}{dh} \right) dh.$$

Nun ist $\frac{d\varepsilon_h}{dh} = -a \frac{d\varrho}{dh}$ und demnach ist

$$dM_1 = 2a\varrho d\varrho - 2\varrho \frac{d\varepsilon'}{dh} dh.$$

Wir wissen, daß $p_1 + M_1 = p + M$ und also $dM_1 = dp + dM$, denn $dp_1 = 0$, weil p_1 konstant ist. $dM = da\varrho^2 = 2a\varrho d\varrho$. Die Differentiationen sind immer nach h genommen. Es ergibt sich also weiter daraus $-2\varrho d\varepsilon' = dp$ oder $2d\varepsilon' = vdp$, woraus

$$(1) \qquad p - p_1 = -2\int \varrho \, d\varepsilon'.$$

Die Integrationskonstante muß notwendigerweise $-p_1$ sein, da in der homogenen Flüssigkeits- und Dampfphase ε' und die Differentialquotienten von ϱ nach h gleich Null sind. Es ist klar, daß die abgeleitete Gleichung nicht nur für die Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf, sondern auch für die anderen Übergangsschichten gilt.

In der Richtung der Übergangsschicht ist der Wert des Molekulardrucks in irgendwelchem Punkt $-\varepsilon\varrho$ (mit Weglassung von C). Denken wir uns nämlich in einem beliebigen Punkt A einer Übergangsschicht die Masseneinheit, so hat diese durch die Anwesenheit der Umgebung eine Quantität Energie $-\varepsilon$ verloren; legen wir nun durch diesen Punkt A eine Ebene A', senkrecht zur Übergangsschicht und nehmen wir an, daß aller Stoff rechts von der Ebene A' weggenommen wurde, so ist die verlorene Energie der Masseneinheit in dem Punkt A bis zur Hälfte verringert, also $-\frac{1}{2}\varepsilon$. Bringen wir die Masseneinheit durch Verlegung nach rechts in der Richtung u senkrecht zur Ebene A' außerhalb der anziehenden Wirkung der übriggebliebenen Stoffmasse, so werden wir dazu eine Arbeit zu leisten haben gleich dem zweifachen Betrag, womit die Energie der Masseneinheit zunimmt, und sonach wird die geleistete Arbeit $-\varepsilon$ betragen. Stellen wir die Kraft, womit die übriggebliebene Stoffmasse links von A', die Masseneinheit rechts von A' in der Entfernung u von dieser Ebene in der Richtung normal auf diese Ebene anzieht, durch $\varphi(u)$ vor, so wird gelten $\int_0^\infty \varphi(u)\,du = -\varepsilon$. Die Kraft, mit welcher aller Stoff links von A' ein Stoffsäulchen in A, rechts von A' mit do als Grundfläche und senkrecht zur Ebene A' in der Richtung senkrecht zu A' anzieht, ist $do\int_0^\infty \varrho\varphi(u)du$. Diese Kraft ist der Molekulardruck in A in der Richtung der Übergangsschicht pro Flächenelement do. Bedenken wir, daß ϱ unabhängig von u ist, so kann man schließen, daß der Molekulardruck in der Richtung der Übergangsschicht (M_2) vorgestellt werden kann durch $\varrho\int_0^\infty \varphi(u)du = -\varepsilon\varrho$. Nun ist $p_2 + M_2 = p + M$ oder $p_2 - \varepsilon\varrho = p + a\varrho^2$. Weiter ist $\varepsilon = \varepsilon_h + \varepsilon'$ und also $p_2 - \varrho(\varepsilon_h + \varepsilon') = p + a\varrho^2$, und weil $-\varrho\varepsilon_h = a\varrho^2$, folgt:

$$p_2 - p = \varrho\varepsilon'. \tag{2}$$

Es ist zu bemerken, daß diese Gleichung, worin p_2 den Druck in der Richtung der Übergangsschicht und p den Druck, der zu einer homogenen Phase von der in dem bezüglichen Punkt anwesenden Dichte ϱ gehört, darstellt, nicht nur für die Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf, sondern auch für die

anderen Übergangsschichten gilt, so daß wir im allgemeinen für einen beliebigen Punkt dieser Übergangsschicht setzen können:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + \varepsilon' = \varepsilon_h + (p_2 - p)\, v.$$

Aus den zwei Gleichungen $dp = -2\varrho d\varepsilon'$ oder $v dp = -2 d\varepsilon'$ und $\varrho\varepsilon' = p_2 - p$ oder $\varepsilon' = (p_2 - p)\, v$ kann man ableiten:

$$\begin{aligned} -d\varepsilon' + d(p_2 - p)\, v &= 0, \\ v dp + d\varepsilon' + d(p_2 - p)\, v &= 0, \\ d(\varepsilon_h - \tau\eta + pv) + d\varepsilon' + d(p_2 - p)\, v &= 0, \\ \varepsilon_h - \tau\eta + pv + \varepsilon' + (p_2 - p)\, v &= \text{konstant} \end{aligned}$$

oder

$$\varepsilon - \tau\eta + p_2 v = \mu. \tag{3}$$

Es ist deutlich, daß die Konstante μ den Wert des thermodynamischen Potentials hat, das in der koexistierenden homogenen Flüssigkeit und Dampfphase den gleichen Wert hat. Es stellt sich weiter heraus, daß diese Größe nicht nur in der Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf, sondern auch in den Übergangsschichten an der festen Wand völlig denselben Wert wie in den homogenen Phasen hat. Während für das Gleichgewicht der koexistierenden homogenen Phasen gilt, daß Temperatur, Druck und thermodynamisches Potential überall in den homogenen Phasen denselben Wert haben müssen, können wir, falls wir die drei verschiedenen Übergangsschichten aus unserem Gefäß auch unserer Betrachtungen unterziehen, die Bedingungen zu dem Gleichgewicht in dem Gefäß folgenderweise angeben. Die Temperatur muß überall dieselbe sein; der Druck p_1 in der Richtung senkrecht zu den Übergangsschichten muß überall derselbe sein und denselben Wert wie der Druck in den homogenen Phasen haben, welcher Druck natürlich hier in allen Richtungen den gleichen Wert hat; das thermodynamische Potential in seiner kinetischen Bedeutung $\varepsilon - \tau\eta + p_2 v$, worin p_2 der Druck in der Übergangsschicht und in den Grenzschichten in der Richtung jener Schichten ist, muß überall im Gefäß den gleichen Wert haben, nämlich den Wert, den diese Größe in den homogenen Phasen hat, wo $p_2 = p_1$.

Es läßt sich erwarten, daß die Konstanz der Größe $\varepsilon - \tau\eta + p_2 v$ in dem ganzen Gefäß eine kinetische Bedeutung hat, und daß dieselbe ausdrücken wird, daß die Anzahl Teilchen,

die zwei willkürliche Schichten, und also zwei willkürliche Phasen, parallel zur Übergangsschicht, in derselben Zeit gegeneinander austauschen werden, gleich groß ist, so daß die Anzahl Teilchen, die in der einen Schicht einen neuen Weg antritt und diesen Weg in der anderen Schicht beendigt, der Anzahl Teilchen wird gleich sein müssen, die in derselben Zeit in der anderen Schicht einen neuen Weg antritt und denselben in der ersten Schicht beendigt.

Aus den Gleichungen (1) und (2) kann unmittelbar die Differentialgleichung der Oberflächenspannung abgeleitet werden.

$$p_2 - p = \varrho\varepsilon' \quad \text{und also} \quad dp_2 - dp = \varrho d\varepsilon' + \varepsilon' d\varrho.$$

Weil $dp = -2\varrho d\varepsilon'$, folgt:

$$dp_2 + 2\varrho d\varepsilon' = \varrho d\varepsilon' + \varepsilon' d\varrho \quad \text{und also} \quad dp_2 = \varepsilon' d\varrho - \varrho d\varepsilon'.$$

Hieraus geht hervor:

$$p_1 - p_2 = \varrho\varepsilon' - 2\int \varepsilon' d\varrho = -\varrho\varepsilon' + 2\int \varrho d\varepsilon'.$$

Für $\varepsilon' d\varrho - \varrho d\varepsilon'$ kann man auch setzen: $\varepsilon d\varrho - \varrho d\varepsilon$.

Da in der homogenen Phase sowohl $d\varrho = 0$ als $d\varepsilon' = 0$ gilt und in dieser Phase $p_2 = p_1$, muß die Integrationskonstante p_1 sein.

Für die Oberflächenspannung finden wir nun $\int (p_1 - p_2) dh$, wobei die Integration sich über die ganze Dicke der Übergangsschicht erstrecken muß. Leicht kann man dartun, daß der Wert dieser Spannung für den Übergang Flüssigkeit-Dampf positiv ist; die Schichten an der Dampfseite, die als verdichteter Dampf betrachtet werden können, verringern diese Spannung ($p_2 > p_1$), die Schichten an der Flüssigkeitsseite, die gleichsam aus gedehnter Flüssigkeit bestehen, vergrößern die Spannung ($p_2 < p_1$).

Man erhält auf diese Weise für die gesamte Oberflächenspannung ganz denselben Wert, den die thermodynamische Theorie der Kapillarität für die Kapillarenergie findet. Letztere Theorie, die das Bestehen einer Oberflächenspannung dahingestellt läßt, schreibt die Ursache des Bestehens einer Kapillarenergie dem Umstande zu, daß in der Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf die Größe

$$\varepsilon - \tau\eta + p_1 v$$

durchschnittlich größer als in den homogenen Massen ist. Dieses Übermaß pro Oberflächeneinheit muß also der Oberflächenspannung gleich sein:

$$\int \varrho(\varepsilon - \tau\eta + p_1 v - \mu)\, dh = \int (p_1 - p_2)\, dh.$$

Die Annahme also, daß es eine Oberflächenspannung gäbe und daß diese Oberflächenspannung in der Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf dadurch verursacht werde, daß p_2 einen anderen und in diesem Falle durchschnittlich kleineren Wert als p_1 hat, weil M_2 im Durchschnitt größer als M_1 ist und $p_2 + M_2 = p_1 + M_1$, führt für ein Element der Übergangsschicht von der Flächeneinheit und von einer Höhe dh unmittelbar zur Gleichung

$$\varrho(\varepsilon - \tau\eta + p_1 v - \mu) = p_1 - p_2 \quad \text{oder weil} \quad \varrho = 1/v$$
$$\text{zu} \quad \varepsilon - \tau\eta + p_2 v = \mu.$$

Schreiben wir dafür $\varepsilon_\lambda + \varepsilon' - \tau\eta + pv + (p_2 - p)v = \mu$, so bekommen wir durch Differentiation $v dp + d\varepsilon' + d(p_2 - p)v = 0$. Nehmen wir nun an, daß $M_2 = -\varepsilon\varrho$ und $M = -\varepsilon_\lambda\varrho$ und also, weil $p_2 + M_2 = p + M$, daß $p_2 - p = (\varepsilon - \varepsilon_\lambda)\varrho = \varepsilon'\varrho$ und folglich $d(p_2 - p)v = d\varepsilon'$, so ergibt sich daraus $v dp = -2d\varepsilon'$ oder $dp = -2\varrho d\varepsilon'$, und wenn wir nun annehmen $M = a\varrho^2$, so geht daraus hervor, daß $d(p + a\varrho^2) = 2a\varrho d\varrho - 2\varrho d\varepsilon' = -2\varrho d\varepsilon$, und also $dM_1 = -2\varrho d\varepsilon$.

Auf gleiche Weise können wir aus (8) und (1) auf die Gleichung (2) schließen.

Die thermodynamische Theorie geht von der Annahme aus, daß für das Gleichgewicht notwendig ist, daß $\int \varrho(\varepsilon - \tau\eta - \mu)dh$ ein Minimum ist. Wir sehen, daß, wenn dieser Forderung Genüge geleistet wurde, ein Element dieses Integrals genau $-p_2$, dem von uns eingeführten Druck in der Richtung der Übergangsschicht mit entgegengesetzten Zeichen, gleich ist. Variiert man das Integral und setzt man die Variation nach ϱ gleich Null, so findet man $\varepsilon - \tau\eta + pv + \varepsilon' = \mu$, und weil $\varepsilon = \varepsilon_\lambda + \varepsilon'$, bekommt man $\varepsilon_\lambda - \tau\eta + pv + 2\varepsilon' = \mu$, woraus durch Differentiation $v dp = -2d\varepsilon'$ oder $dp = -2\varrho d\varepsilon'$ (1), was nach unserer Auffassung bedeutet, daß der Druck in der Richtung senkrecht zur Übergangsschicht konstant und gleich p_1 ist, während $dM_1 = -2\varrho d\varepsilon$ und $dM_1 - dM = -2\varrho d\varepsilon'$.

Unsere Ergebnisse entsprechen der thermodynamischen Theorie der Kapillarität, aber nicht nur, daß die von uns verfolgte Methode weit schneller zum Ziel führt, so gibt sie uns auch eine Einsicht, wodurch wir die Kapillarerscheinungen als Folgen der Spannungen und Drücke in den Übergangsschichten auffassen können.

Mit Hilfe der Gleichung $\varepsilon - \tau\eta + p_2 v = \mu$ sind wir imstande, an jedem Punkt der Übergangsschichten in unserem Gefäß, *worin* in der angegebenen Weise *der konstante Druck* p_1 *herrscht*, den Druck p_2 unmittelbar als Funktion der Dichtigkeit ($\varrho = 1/v$) auszudrücken, wenn uns der Wert von p_1 und τ, und also μ bekannt sind. Ist doch $\varepsilon = \varepsilon_h + (p_2 - p)v$, also $\varepsilon_h + (p_2 - p)v - \tau\eta + pv + (p_2 - p)v = \mu$, und demnach $\varepsilon_h - \tau\eta + pv + 2(p_2 - p)v = \mu$, und also:

$$p_2 - p = \frac{1}{2}\,\frac{\mu - (\varepsilon_h - \tau\eta + pv)}{v}\,.$$

Man kann folglich p_2 mit Hilfe einer Zustandsgleichung als Funktion der Dichtigkeit und Temperatur ausdrücken. Es geht daraus hervor, daß, wenn man von einem Zustand, der in dem Gefäß vorkommt, den Wert von p_1 und τ, also μ, zum Beispiel von der homogenen Dampfphase und zugleich die Zustandsgleichung kennt, man bei allen anderen Dichtigkeiten, die in den Übergangsschichten vorkommen, den Wert von p_2 finden kann, und daß bei einer bestimmten Dichtigkeit auch nur ein einziges p_2 möglich ist. Alle im Gefäß nebeneinander vorkommenden Phasen halten sich im Gleichgewicht unter dem Einfluß der molekularen Kräfte, wobei auch die Wirkung der Wand als eine Molekularkraft aufgefaßt werden muß.

Man kann leicht die Lage der Linie $p_2 = f(v\tau)$ im pv-Diagramm neben der Isotherme $p = F(v\tau)$ für den gesättigten Dampf als Ausgangspunkt angeben. Da in den koexistierenden homogenen Flüssigkeits- und Dampfphasen (mit spezifischen Volumina v_1 und v_2) $\varepsilon - \tau\eta + pv = \mu$, und also $p_2 = p$, gilt für diese Zustände, daß die beiden Linien $p_2 = f(v\tau)$ und $p = F(v\tau)$ sich in diesen Punkten schneiden. Ein dritter Schneidepunkt liegt auf dem labilen Teil der Isotherme; der Druck ist daselbst kleiner als die gesättigte Dampfspannung; man bedenke, bei konstanter Temperatur gilt $\varepsilon_h - \tau\eta + pv = \int v\,dp$. Für Volumina, die etwas größer als v_1 und als v_2 sind, ist $\varepsilon_h - \tau\eta + pv < \mu$, und also $p_2 > p$; für Volumina, die etwas kleiner als v_1 und v_2 sind, ist $\varepsilon_h - \tau\eta + pv > \mu$, und also $p_2 < p$. Für die Richtung, in welche die Linie $p_2 = f(v\tau)$ die Isotherme in den drei Schneidepunkten schneidet, gilt:

$$\left(\frac{dp_2}{dv}\right)_{\tau p_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\tau}.$$

Ist doch $d\varepsilon' = \frac{1}{2} v dp$ und $\varepsilon' = (p_2 - p)v$, woraus folgt: $d(p_2 - p)v = -\frac{1}{2} v dp$, und deshalb

$$p_2 dv + v dp_2 - p dv - \tfrac{1}{2} v dp = 0,$$

oder

$$p_2 + v \frac{dp_2}{dv} - p - \tfrac{1}{2} v \frac{dp}{dv} = 0.$$

Für die Punkte, wo $p_2 = p$, gilt also:

$$\left(\frac{dp_2}{dv}\right)_{T p_2} = \frac{1}{2} \left(\frac{dp}{dv}\right)_T.$$

Unsere durch die Punkte, welche die koexistierenden homogenen Dampf- und Flüssigkeitsphasen bestimmen, gehende Linie $p_2 = f(v\tau)$ hat also einen derartigen Verlauf wie die Isotherme; die Falte zwischen v_1 und v_2 ist weniger tief; auch gilt:

$$\int_{v_1}^{v_2} p_2 \, dv = p_1 (v_2 - v_1).$$

Auch für Volumina, kleiner als v_1 und größer als v_2, ist der Verlauf wie derjenige der Isotherme.

Macht man von der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Gebrauch, so findet man

$$2(p_2 - p)v = -\frac{a}{v_1} - RT \log_n (v_1 - b) + p_1 v_1 + \frac{a}{v} + RT \log_n (v - b) - pv,$$

oder

$$2 p_2 v = -\frac{a}{v_1} + p_1 v_1 + RT \frac{v}{v - b} - RT \log_n \frac{v_1 - b}{v - b}.$$

Wenden wir zunächst die Gleichung auf ein Gas (also nicht auf den gesättigten Dampf aus unserem Gefäß) an, das eine feste Wand oder eine Flüssigkeit berührt, die das Gas dermaßen anzieht, daß dies an der Wand verdichtet wird. Der Zustand des Gases in der homogenen Phase sei durch p_1, v_1 und τ gegeben. Die Verdichtung des Gases und die Art des Gases sei derart, daß wir das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz anwenden können auch für die Dichten des Gases, wie sie an der Wand vorkommen, also $p_1 v_1 = pv = RT$. Wir können dann für die Gleichung

$$2 p_2 v = p_1 v_1 + RT - RT \log_n \frac{v_1}{v} = RT \left(2 - \log_n \frac{v_1}{v}\right)$$

schreiben. Man bedenke, daß p_1 der konstante Druck in der Übergangsschicht an der Wand, in der Richtung senkrecht zur Wand, und zugleich der Druck der homogenen Gasphase ist. Es ist deutlich, daß, wenn v das spezifische Volumen in der Gasschicht unmittelbar an der Wand darstellt, $p_1 + M_1 = p + a\varrho^2 = p_2 + M_2$ ist. Wir rechnen, daß das Gesetz Boyle-Gay Lussac noch gilt, so daß $a\varrho^2 = 0$ angesetzt werden darf. Der Druck p_2 in der Richtung der Wand und der Druck p_1 können gegenseitig und mit p einen recht großen Unterschied aufweisen als Folge der Attraktion der Wand, die in verschiedener Richtung verschieden ist. Bei unseren Annahmen zeigt sich, wenn v_1/v ungefähr 7—8 ist, daß der Druck p_2 gleich Null ist. Ist die Verdichtung unmittelbar an der Wand noch größer als 7,4, so wird hier der Wert von p_2 negativ. Die Linie $p_2 = f(v\tau)$ steigt beim Abnehmen von v, bis der Maximumwert bei

$$\log_n \frac{v_1}{v} = 1, \text{ d. h. bei } v = \frac{1}{2{,}7}\, v_1$$

erreicht wurde. Bei weiterer Abnahme von v sinkt die Linie und schneidet die v-Achse ungefähr in $v = v_1/7{,}4$, wo $p_2 = 0$, und bei kleineren Werten von v wird p_2 negativ.

Bei der Verdichtung eines unter dem Druck p_1 befindlichen Gases an einem festen Körper oder einer Flüssigkeit, wenn diese Verdichtung einen hinlänglichen Wert erreicht, können wir also erwarten, daß in den Schichten, die sich in der unmittelbaren Nähe der Wand befinden, der Druck in der Richtung jener Schichten kleiner als p_1 ist, so daß in jenen Schichten eine Spannung herrscht, die die Grenzoberfläche verkleinern will. Die weiter von der Wand gelegenen Schichten, wo es nur eine mäßige Verdichtung gibt, werden diese Spannung vermindern, weil hier der Druck in der Richtung der Übergangsschicht größer als p_1 ist. Bei einigermaßen wichtiger Verdichtung läßt sich erwarten, daß $\int (p_1 - p_2)\, dh$ positiv ist, also daß es in der verdichteten Gasschicht eine Grenzflächenspannung gibt, welche die Oberfläche folglich verkleinern will. Stöckle beobachtete Quecksilbertropfen in einer Gasatmosphäre (H_2, O_2, N_2, CO_2), und fand die anfängliche Spannung Quecksilber-Gas größer als die Spannung Quecksilber-Quecksilberdampf. Gleich nach dem Hereinlassen des Gases — der Quecksilbertropfen war anfangs im Vakuum, wo $\sigma = 436$ dyne/cm sich ergab — war die Spannung Queck-

silber-Gas 470, 478, 489, 480 dyne/cm; dieser große Wert sank im Laufe von 30—50 Minuten auf einen konstanten Wert, der so groß oder kleiner war, als der im Vakuum gefundene Wert. Die zeitweilige Zunahme der Oberflächenspannung kann m. E. auf eine Verdichtung der Gase an der Oberfläche zurückgeführt werden, welche Verdichtung, weil es ein Gas gilt, schnell zustande kommt. Das verdichtete Gas vermehrt die Spannung um seinen eigenen Betrag; allmählich kommt ein stabiles Gleichgewicht zustande, wobei an der Berührungsoberfläche das verdichtete Gas und der verdichtete Quecksilberdampf sich vermischen.

Wir wollen jetzt beobachten, was bei der Berührung der flüssigen Phase in unserem Gefäß (unter dem Druck des gesättigten Dampfes p_1) und der festen Wand mit Hilfe unserer Gleichung bemerkt werden kann.

$$p_2 = p - \frac{1}{2}\,\frac{a_h - \tau\eta + pv - \mu}{v} = p - \frac{1}{2}\,\frac{\int v\,dp - \mu}{v}\,.$$

Übt die Wand auf die Flüssigkeit dieselbe anziehende Wirkung wie eine Wand jener Flüssigkeit üben würde, so erkennt man leicht, daß $p_1 = p_2 = p$; wir bekommen dann auch in der unmittelbaren Nähe der Wand die homogene Phase. Übt die Wand auf die Flüssigkeit eine größere anziehende Wirkung, so bekommen wir immer näher der Wand eine größere Dichte; p der Druck der homogenen Phase, wie er zur vorhandenen Dichte gehört, nimmt immer näher der Wand schnell zu und ist also größer als p_1. Aus dem Verlauf der Isotherme schließen wir leicht, daß

$$\frac{1}{2}\,\frac{\int v\,dp - \mu}{v} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}\,(p - p_1)$$

nur eine sehr geringe Differenz aufweisen, so daß p_2 zwischen p_1 und p liegt. Dies folgt auch unmittelbar aus

$$\left(\frac{dp_2}{dv}\right)_{T p_1} = \frac{1}{2}\left(\frac{dp}{dv}\right)_T.$$

Wir kommen also bei der Verdichtung einer Flüssigkeit immer näher der Wand zu etwas anderem, als bei der Verdichtung eines Gases an der Wand. Wurde im letzteren Falle bei immer zunehmender Verdichtung der Druck in der Richtung der Übergangsschicht nicht immer größer, sondern konnte er da bei zunehmender Verdichtung sogar negativ werden, so daß in

bezug auf die ganze Schicht eine Spannung eintreten könnte; in dem Falle, daß es sich um eine Flüssigkeit handelt, wird die Verdichtung der Flüssigkeit immer näher der Wand zu stets eine Zunahme des Druckes p_2 in der Richtung der Übergangsschicht hervorrufen. Übt die Wand auf die Flüssigkeit eine anziehende Wirkung, die kleiner als diejenige ist, welche eine Wand jener Flüssigkeit üben würde, so wird die Flüssigkeit nach der Wand zu eine geringere Dichte als in der homogenen Phase haben, und um so geringer, je nachdem die Entfernung bis zur Wand kleiner ist und wird p_2 kleiner als der konstante Druck p_1 (der Druck des gesättigten Dampfes) sein. Die Linie $p_2 = f(v\tau)$ schneidet die Isotherme in dem durch die homogene Flüssigkeitsphase dargestellten Punkt, so daß

$$\left(\frac{dp_2}{dv}\right)_{p_2 T} = \frac{1}{2}\left(\frac{dp}{dv}\right)_T.$$

Wir bekommen also in der Grenzschicht der Flüssigkeit an der festen Wand nicht, wie im vorigen Fall, einen Druck (p_2 in allen Schichten größer als p_1), sondern eine Spannung (p_2 in allen Schichten kleiner als p_1), wenn wir wenigstens annehmen dürfen, daß die Dichte an der Wand nicht allzuviel kleiner als die Dichte in der homogenen Flüssigkeitsphase wird. Bei der Berührung des Wassers und des reinen Glases bekommen wir im Wasser in der Richtung parallel der Wand einen Grenzschichtendruck $\int (p_2 - p_1)\, dh$, wobei die Integration sich über die ganze Dicke der Grenzschicht im Wasser ausdehnen muß. Weil in diesem Falle dieser Grenzschichtendruck größer als die Oberflächenspannung der Wasseroberfläche ist, wird das Wasser sich über das Glas ausbreiten. *Es ist der Druck p_2 in den Schichten nahe bei der Glaswand, welche diese Ausbreitung verursachen*; in diesen Druck p_2 wurde der Einfluß der Glaswand ganz aufgenommen. Ist dieser Grenzschichtendruck positiv, also $\int (p_2 - p_1)\, dh$ positiv, aber kleiner als die Oberflächenspannung der freien Wasseroberfläche, so liegt ein Fall vor, wie der eines auf einer nicht ganz reinen Glasplatte liegenden Wassertropfens, und hält die Oberflächenspannung der freien Wasseroberfläche, mit dem Cosinus des scharfen Randwinkels multipliziert, unserem Grenzschichtendruck parallel der Wand das Gleichgewicht. Bequemlichkeitshalber haben wir den Einfluß der Wasserdampfschicht an der Glaswand so gering angenommen, daß wir ihn außer Betracht lassen konnten;

Luft wurde vorausgesetzt nicht da zu sein und auch hier wurde von dem Einfluß der Schwere abgesehen. In dem Falle des Quecksilbertropfens auf einer reinen Glasplatte haben wir in der Grenzschicht Quecksilber-fester Wand im Quecksilber eine Grenzschichtenspannung $\int (p_1 - p_2)\, dh$. Diese Spannung ist aber kleiner als die Spannung der freien Quecksilberoberfläche und hier gilt, daß die erste Spannung der mit dem Cosinus des scharfen Randwinkels multiplizierten zweiten Spannung gleich ist, wobei auch wieder die Quecksilberdampfschicht an der Glaswand außer Betracht gelassen wurde.

Falls es sich um einen gesättigten Dampf handelt, wird bei nicht gar zu großer Verdichtung der Druck parallel der Grenzschicht immer näher zur Wand zunehmen, und wird in allen Schichten der Druck p_2 größer als der Druck des gesättigten Dampfes p_1 sein, so daß hier ein Grenzschichtendruck entsteht. Aus dem Verlauf unserer Linie $p_2 = f(v\tau)$ geht dies gleich hervor. In Hinsicht auf ihre Dichtigkeit stimmen die Zustände mit Zuständen der Übersättigung in homogener Phase überein. Erscheinen aber in der unmittelbaren Nähe der Wand große Dichtigkeiten, so wird der Druck p_2 parallel der Wand in der Grenzschicht Werte größer und kleiner als p_1 haben können. Ist die Dichtigkeit unmittelbar an der Wand größer als die Dichtigkeit der flüssigen Phase $(1/v_1)$, die mit dem gesättigten Dampf koexistiert — und ich erachte, daß dies möglich ist —, so bekommen wir hier einen Druck an der Wand entlang, welcher größer als p_1 ist. Die Grenzschicht würde dann an der Dampfseite, was die Drücke parallel zur Schicht in ihrem Zusammenhang mit den vorkommenden Dichtigkeiten betrifft, einigermaßen Übereinstimmung mit der Übergangsschicht Flüssigkeit-gesättigtem Dampf aufweisen. Der Wert von $\int (p_2 - p_1)\, dh$ wird positiv sein infolge des überwiegend großen Beitrags der Schicht unmittelbar an der Wand, so daß wir einen Grenzschichtendruck bekommen. Die Dichtigkeit unmittelbar an der Wand, obwohl größer als $1/v_1$, ist aber kleiner als die Dichtigkeit hier sein würde, wenn nicht die Dampfphase, sondern die Flüssigkeitsphase mit der Wand in Berührung wäre. Aus der Annahme, daß in beiden Fällen die Dichtigkeit unmittelbar an der Wand dieselbe wäre, folgt notwendig, daß die Energie der Masseneinheit in beiden Fällen dann auch dieselbe sein muß, ist doch $\varepsilon = \varepsilon_h + (p_2 - p)v$ und

in unserem Gefäß, worin p_1 und τ konstant sind, ist $(p_2 - p)v$ eine Funktion von v. Die Energie in dieser Schicht wird aber in dem Falle, daß sich an einer Seite die Dampfphase befindet, gewiß größer sein als in dem Falle, daß sich an dieser Seite die Flüssigkeitsphase erstreckt. Wir dürfen also annehmen, daß die Dichtigkeit in der Schicht unmittelbar an der Wand kleiner ist als die Dichtigkeit hier bei Berührung der Wand mit der zu dem gesättigten Dampf gehörigen Flüssigkeitsphase sein würde. Aus dem Verlauf der Linie $p_2 = f(v\tau)$ folgt nun dasselbe für den Druck p_2 unmittelbar an der Wand.

Falls die Wand, welche den gesättigten Dampf berührt, denselben nur recht wenig oder, wollen wir sagen, gar nicht anzieht, wird die Dichte in der Schicht an der Wand geringer sein, als die Dichte in der homogenen Phase. Wir können dies leicht mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung beweisen.

Denken wir uns jetzt einen sehr engen Raum in der Form eines rechtwinkligen Parallelepipedons zwischen zwei ziemlich großen parallelen Platten und weiter von drei Wänden begrenzt. An der offenen Seite steht der enge Raum mit einem großen Raum in Verbindung, und die beiden Räume sind mit Wasser gefüllt. Die Wände des engen Raums sind beweglich und werden, wo nötig, durch äußere Kräfte an ihren Platz gebunden; der konstante Druck im Wasser sei p_1, der Druck des gesättigten Wasserdampfes und zugleich der Druck der ganzen Umgebung; von dem Einfluß der Schwere sehen wir ab. Die Wände beider Räume sind aus demselben Stoffe und derart, daß das die Wand berührende Wasser an der Seite dieser Wand einen Grenzschichtendruck aufweist.

Nehmen wir jetzt an, daß wir das Wasser aus dem engen Raum in den größeren Raum bringen, indem wir die der Mündung des engen Raumes in den großen Raum gegenüber liegende bewegliche Wand parallel zu sich selbst verlegen. Die Dimensionen der beweglichen Wand sind $2h_1$ (die Entfernung der Platten) und b; die von einer der Platten b und l. Wir denken uns den Abstand der zwei parallelen Platten sehr klein und ungefähr zweimal die Dicke der Grenzschicht des Wassers an der Wand, so daß in der Mitte zwischen den parallelen Platten die Phase ungefähr die homogene Flüssigkeitsphase aus dem großen Raum ist, so daß der Druck p_1 ist. Es wird geachtet,

daß die Zustandsänderungen dabei isotherm und reversibel erfolgen. Die von uns geleistete positive Arbeit ist

$$l \int 2b(p_2 - p_1)\, dh,$$

worin $\int (p_2 - p_1)\, dh$ der Grenzschichtenüberdruck des Wassers an der Wand ist. Wir rechnen h in der Richtung normal auf die Platten von der Oberfläche einer Platte ($h = 0$) bis zur Mitte zwischen den zwei Platten; p_2 ist der Druck im Wasser parallel zur Wand, welcher Druck also eine Funktion von h ist; $\int 2b(p_2 - p_1)\, dh$ ist die von uns angewandte Kraft und l der zurückgelegte Weg. Für diese Arbeit können wir auch schreiben:

$$2blh_1 \frac{\int (p_2 - p_1)\, dh}{h_1},$$

worin $2blh_1$ das Volumen des engen Raumes, und also das Volumen des hinweggedrückten Wassers ist, und $2h_1$ den kleinsten Wert der Entfernung zwischen den zwei Platten beträgt, wobei der Druck zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu denselben wohl p_1 geachtet werden darf.

Wir hatten uns das Überbringen des Wassers aus dem engen Raum in den großen Raum auch anders denken können. Wir hätten nämlich auch eine der Platten verlegen können oder vielmehr, wie wir annehmen wollen, beide Platten aufeinander zu bewegen können, wobei jede Platte denselben Weg h_1 zurücklegt. Wir können uns dabei vorstellen, daß stets die gerade, in der Mitte zwischen den parallelen Platten befindliche Schicht hinweggedrückt werde. Auch können wir beachten, daß die Zustandsänderungen isotherm und reversibel erfolgen. Da der endgültige Zustand, worein wir die Flüssigkeit bringen, vollkommen derselbe ist als derjenige, in welchen wir sie auf die erste Weise durch die Verlegung der Wand der Öffnung entgegen brachten, müssen wir dieselbe Arbeit geleistet haben, nämlich $2\int (p - p_1) bl\, dh$, worin p den Druck in dem engen Raum während der Verlegung der Platten in der Richtung senkrecht zu diesen Platten und $(p - p_1)bl$ die angewandte Druckkraft darstellt. Die Werte unserer beiden Integrale müssen also einander gleich sein und also $\int p_2 dh = \int p dh$.

Die Länge des Weges, auf welchem integriert werden muß, ist in beiden Fällen dieselbe; man kann die Richtung, worin man h mißt, so nehmen, daß das erste Element beider Integrale

das gleiche ist, nämlich $p_1 dh$. Aber auch das letzte Element beider Integrale ist dasselbe. Wird doch hier, wenn die Platten einander so nahe gekommen sind, daß gleichsam zwischen den Platten nicht mehr von allerhand verschiedenen, dort anwesenden Schichten die Rede sein kann, der Druck in der Richtung der Platten noch stets denselben Wert von p_2 unmittelbar an der Wand entlang behalten haben, um mit diesem Druck unmittelbar an der Wand in dem großen Raum im Gleichgewicht sein zu können. Denken wir uns nun die übriggebliebene Flüssigkeit zwischen den zwei Platten auf zweierlei Weise, wie oben nach dem großen Raum hinübergebracht, so ist deutlich, daß, weil für beide isothermen und reversiblen Zustandsänderungen dieselbe Quantität Arbeit erfordert wird, der Druck zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu diesen Platten denselben Wert wie der Druck p_2 unmittelbar an der Wand entlang haben muß. Also auch das letzte Element beider Integrale ist dasselbe, nämlich $p_2 dh$. Dürften wir annehmen, daß, wenn wir die Platten aufeinander zu verlegen, für das Gleichgewicht mit der Flüssigkeit in dem größeren Raum notwendig ist, daß der Druck p_2 in derselben Entfernung einer Platte immer denselben Wert behält; oder dürften wir annehmen, daß der Druck p zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu den Platten bei einer bestimmten Entfernung a jener Platten dem Druck p_2 in der Entfernung $\frac{1}{2}a$ von der Wand in dem großen Raum gleich ist; so kann hieraus abgeleitet werden, daß bei den beiden Integralen alle übereinstimmenden Elemente gleich sind, so daß p_2 und p dieselben Funktionen von h sein würden. Wie dem auch sei, es läßt sich erwarten, daß die Kurven p_2 und p als Funktionen von h eine große Übereinstimmung aufweisen werden; sicher ist, daß bei hinreichender Entfernung der Platten Grenzen, Inhalt, erstes und letztes Element bei der graphischen Vorstellung der beiden Integrale ganz dieselben sind, wenn wir uns im Anfangszustand die Platten so weit voneinander entfernt denken, daß in der Mitte zwischen den Platten der Zustand homogen geachtet werden darf, und der Druck da in allen Richtungen p_1 ist.

Die Druckdifferenz zwischen dem Maximumwert von p_2, d. h. zwischen dem Druck der Flüssigkeit unmittelbar an der Wand in der Richtung parallel zur Wand und dem Druck p zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu diesen

Platten wird also, wenn die Platten einander näher kommen, stets kleiner und durchläuft die Werte von $(p_{2\,\mathrm{max.}} - p_1)$ bis Null. Zu einer bestimmten Entfernung der zwei parallelen Platten gehört eine bestimmte Druckdifferenz zwischen p_2 unmittelbar an der Wand und p; könnten wir den Druck der Umgebung um einen bestimmten Betrag erhöhen oder vermindern, so würde in der Flüssigkeit überall und in allen Richtungen der herrschende Druck nahezu um diesen Betrag erhöht oder vermindert werden. Denken wir uns nun in dem zweiten Raum kein Wasser, sondern gesättigten Dampf, also vom Druck p_1. Dieser Wasserdampf, dessen Flüssigkeit die Wand benetzt, wird in den Fällen, die wir betrachten werden, an der Wand entweder einigermaßen (bei geringer Verdichtung) oder so stark verdichtet werden, daß wir unmittelbar an der Wand eine Flüssigkeitsschicht von einer Dichtigkeit, größer als $1/v_1$ bekommen. In diesem Falle wird der Druck p_2 in dieser Flüssigkeitsschicht, obwohl er wegen der geringeren Dichtigkeit kleiner ist als dieser Druck sein würde, wenn unser Raum statt mit gesättigtem Dampf mit Flüssigkeit gefüllt wäre, einen beträchtlichen Wert haben, welcher einen überwiegenden Beitrag zur ganzen Grenzschicht liefert, so daß wir, wie auch in dem ersten Fall (von geringer Verdichtung), einen Grenzschichtendruck bekommen. Für das Gleichgewicht ist es notwendig, wenn keine äußeren Kräfte, z. B. das Eintreten einer Oberflächenspannung, die Sache ändern, daß der Druck p_2 unmittelbar an der Wand in dem Wasser zwischen den Platten dem Druck p_2 unmittelbar an der Wand in dem großen, mit gesättigtem Dampf gefüllten Raum und der Mündung des engen Raumes gleich ist. Denken wir uns jetzt den mit Wasser gefüllten engen Raum, weil in der Mitte ungefähr die homogene Phase mit dem Druck p_1 anwesend ist, plötzlich mit dem großen, mit gesättigtem Dampf gefüllten Raum in Verbindung gebracht. Es ist deutlich, daß der Druck p_2 unmittelbar an der Wand in dem engen Raum abnehmen wird bis zum Wert des Druckes p_2 unmittelbar an der Wand in dem großen, mit gesättigtem Dampf gefüllten Raum. Notwendig wird nun überall und in allen Richtungen im engen Raum der Druck um denselben Betrag abnehmen. Der Druck p_1 in der Richtung normal zu den beiden parallelen Platten wird also mit demselben Betrag abnehmen und wird deshalb einen negativen Wert bekommen

können. Gestatten wir, daß die Platten sich einander nähern, so ist klar, daß ein stabiler Gleichgewichtszustand (ohne daß äußere Kräfte die Platten an ihren Platz halten) erreicht ist, wenn der Druck im engen Raum senkrecht zu den parallelen Platten den Wert p_1 erreicht hat. Es zeigt sich also, daß bei einem weit geringeren Abstand der Platten, als wobei gerechnet werden darf, daß die Phase in der Mitte zwischen den Platten nahezu homogen ist und den Druck p_1 hat, und wobei das Wasser im engen Raum mit dem *Wasser* im großen Raum im Gleichgewicht ist, eine Wasserschicht zwischen den Platten mit dem *gesättigten Dampf* im größeren Raum im Gleichgewicht sein wird, während auch in diesem Fall der Druck zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu diesen Platten p_1 (der Druck des gesättigten Dampfes) ist.

Haben wir einen Tropfen Wasser auf einer Platte des festen Stoffes, woraus unsere Wand besteht, in einer Umgebung gesättigten Wasserdampfes, so wird hier der Druck p_2 des gesättigten Dampfes unmittelbar an der Wand nicht dem Druck p_2 in dem Wasser unmittelbar an der Wand gleich sein. Hier tritt die Oberflächenspannung der Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf ein, die gestattet, daß dieser Druck p_2 im Wasser größer als der Druck p_2 im Dampfe unmittelbar an der Wand ist. Hier wird gelten, wenn wir den Einfluß der Schwere vernachlässigen, $\int (p_2 - p_1) dh$ (Dampf an der Wand) $= \int (p_2 - p_1) dh$ (Wasser an der Wand) $- \cos \alpha \int (p_1 - p_2) dh$ (Übergangsschicht Flüssigkeit-Dampf), worin α den scharfen Randwinkel darstellt.

Hätten wir als Flüssigkeit eine Flüssigkeit, welche die Wand nicht benetzte, und welche also an der Wand eine Grenzschichtenspannung zeigte ($p_2 < p_1$), so würde — in der Annahme, daß der Zustand übrigens möglich wäre — die von uns zu leistende Arbeit in den beiden Fällen, worin wir uns die Flüssigkeit aus dem ersten engen Raum in den zweiten hinübergebracht dachten, negativ sein. In jenem Falle würde also der Druck zwischen den Platten in der Richtung senkrecht zu diesen Platten negativ werden, wenn wir die Platten näher zueinander brächten.

Es leuchtet ein, daß wir die vorangehenden Betrachtungen direkt auf die Flüssigkeitsaufnahme bei Gelen, die Quellung, anwenden können. Wenn man sich die sehr engen Räume im Gel anders vorstellen will, z. B. als zylinderförmige Kanäle,

ändert dies an der Ursache, welcher wir die Entstehung der Quellung zuschreiben, nichts und an der Weise, wie wir die Sache behandeln, nur in untergeordneten Teilen. Hat man ein Gel in einer solchen Flüssigkeit, daß an der Gelwand in der Richtung jener Gelwand ein Grenzschichtendruck entstehen wird (also $p_2 > p_1$), so wird die Flüssigkeit in die sehr engen Räume des Gels *hineindringen, diese Räume öffnen und offen erhalten*, weil der Druck normal zu den Wänden der engen Räume einen Wert zwischen p_2 und p_1 haben wird, und also größer als p_1 sein wird, solange die Entfernung der einander gegenüberliegenden Wände (bei nachgiebiger Quellung) kleiner als die ungefähr doppelte Dicke der Grenzschicht ist. Sind dagegen Gel und Flüssigkeit derart, daß in der Flüssigkeit an der Gelwand eine Grenzschichtenspannung entstehen wird ($p_2 < p_1$), so wird keine Flüssigkeit in die engen Räume hineindringen und werden diese geschlossen bleiben. Hieraus folgt, daß die verschiedenen Stoffe nur in ganz bestimmten Flüssigkeiten die Fähigkeit zum Quellen zeigen werden. Wenn ein Stoff im Wasser quillt, so ist sehr gut möglich, daß der Körper in anderen Flüssigkeiten nicht quillt und umgekehrt.

Aus unseren Betrachtungen geht hervor, daß der Maximumwert des Quellungsdruckes dem Maximumwert von p_2 gleich ist, d. h. dem Werte des Druckes in der Flüssigkeit unmittelbar an der Wand in der Richtung jener Wand, und weiter geht hieraus hervor, daß bei jenen Stoffen, die in dem Falle völlig nachgiebiger Quellung ein derartiges Quellungsmaximum aufweisen, daß dabei angenommen werden darf, daß der Druck in den engen Räumen in der Richtung senkrecht zu den Wänden dem Druck in der den quellenden Körper umgebenden Flüssigkeit gleich ist, bei einem reversiblen Quellungsvorgang die ganze Quellungsarbeit dem Grenzschichtendruck in der Flüssigkeit, bei der Berührung derselben mit einer Wand des quellenden Stoffes, mit der Oberfläche der Wände aller engen, sich an der Quellung beteiligenden Räume multipliziert, gleich ist.

$$2\int (p-p_1)\,b\,l\,dh = 2\,b\,l\int (p_2-p_1)\,dh = 2\,b\,l\,h_1\,\frac{\int (p_2-p_1)\,dh}{h_1}$$

Das erste Glied ist die Quellungsarbeit $\int (p-p_1)\,dv$; in dem zweiten und dritten Glied stellt $\int (p_2-p_1)\,dh$ den Grenzschichtendruck der Flüssigkeit an der Wand des quellenden Stoffes vor. Wenn die Quellungsarbeit und der Grenzschichten-

druck gemessen worden sind, so kann hieraus die Oberfläche der engen Räume in dem gequollenen Stoff und mit Hilfe des aufgenommenen Flüssigkeitsvolumens für die Dicke der Übergangsschicht ein Wert gefunden werden. Und wenn bei der Erreichung des Quellungsmaximums der Stoff in kolloide Lösung übergeht, kann man, in der Annahme, daß die Stoffmasse von den engen Zwischenräumen gleichmäßig verteilt wird, mit Hilfe der Wandoberfläche der engen Zwischenräume die durchschnittliche Größe eines kolloidal gelösten Teilchens schätzen. Aus dem Vorangehenden geht zugleich deutlich hervor, daß diese Stoffe kolloidal aufgelöst werden können, und daß eine derartige Lösung Stabilität bekommt; ein solches Teilchen ist ja von einer Flüssigkeit umgeben, worin an der Seite dieses Teilchens ein Grenzschichtendruck besteht. Nähern sich zwei solche Teilchen einander, so wird in der Flüssigkeit zwischen beiden Teilchen geschehen, was sich zeigte, wenn wir unsere zwei parallelen Platten näher aneinander brachten; in der Richtung der Verbindungslinie beider Teilchen wird der Druck zunehmen und die Teilchen werden deshalb, wenn sie sich einander nähern, einander mit zunehmender Kraft abstoßen. Nähmen wir in der Flüssigkeit um derartige Teilchen herum eine Grenzschichtenspannung an, so würde, wenn zwei Teilchen in der Richtung ihrer Verbindungslinie sich einander näherten, der Druck stets abnehmen und die Teilchen also zusammenballen müssen.

Wenn wir annehmen dürften, daß die beiden Drücke p_1 und p völlig dieselben Funktionen von h wären, so würde also der Quellungsdruck in jedem Augenblick gerade dem Werte von p_2 gleich sein, in solcher Entfernung h von der Wand, wie dem aufgenommenen Wasservolumen entspricht, wobei wieder gilt, daß dieses Volumen $h \times 2bl$ gleich ist.

Vielleicht darf man bei der Quellung von Gelatine in Wasser voraussetzen, daß, wenn das Quellungsmaximum erreicht wurde, die Zerlegung in die verschiedenen Teilchen erfolgt ist und daß, wenn nun bei Erhitzung die gequollene Gelatine in kolloide Lösung übergeht, keine neue Zerlegung der gebildeten Teilchen mehr erfolgt. In jenem Fall könnte man aus der Quellungsarbeit für die durchschnittliche Größe der Teilchen, für die Wandoberfläche und für die Dicke der Grenzschicht einen Wert schätzen. Nun war aber bei den Bestimmungen

des Quellungsdruckes meistens das Hauptziel, die reversibele Art des Quellungsvorgangs darzulegen, so daß die sehr großen Drücke bei sehr geringen aufgenommenen Wassermengen hier nicht bestimmt sind. Die direkte Bestimmung jener großen Drücke ist natürlich mit sehr großen, vielleicht unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden; aber für die Bestimmung der Quellungsarbeit ist die Messung des Quellungsdruckes bei sehr geringen aufgenommenen Flüssigkeitsquantitäten unentbehrlich. Bei der Verdichtung einer Flüssigkeit an einer festen Wand ist es gerade die unmittelbar an der Wand grenzende Schicht, die einen überwiegenden Einfluß auf den Grenzschichtendruck haben wird, weil nur diese Schicht den großen Einfluß der Attraktion der Wand empfindet. Diese Schicht wird als Folge dieser Attraktion einige Änderung der Dichtigkeit erleiden (im Vergleich mit der Dichtigkeit außer der Grenzschicht). Mit einer kleinen Dichtigkeitsänderung ist eine sehr große Änderung von p, dem zur homogenen Phase dieser Dichtigkeit gehörigen Druck, und somit auch eine große Änderung von p_2 verbunden. Die in größerer Entfernung von der Wand gelegenen Schichten empfinden hauptsächlich nur die Attraktion der Flüssigkeit, welche eine geringe Dichtigkeitsänderung erlitten hat. Diese Attraktion, obwohl größer als die Attraktion außer der Grenzschicht in der homogenen Flüssigkeitsphase, ist im allgemeinen bei weitem nicht so groß, als die Attraktion unmittelbar an der Wand und demzufolge hat weder p noch p_2 große Werte im Vergleich mit dem Wert von p und p_2 unmittelbar an der Wand. Es scheint wahrscheinlich, daß die Beziehung zwischen Quellungsdruck und Gehalt von Freundlich und Posnjak ($p = p' c^k$) nur gültig sein kann über einen Druckbereich (von unserem p_2), so weit von der Wand entfernt, daß man hier überhaupt den indirekten und nicht den direkten Einfluß der Wand hat; die Allgemeinheit der Beziehung deutet wahrscheinlich auf eine allgemeine Eigenschaft der Flüssigkeiten. Man wird also die überwiegend großen Beiträge zur Quellungsarbeit bei einem reversiblen Quellungsvorgang gerade bei den ersten Quantitäten der aufgenommenen Flüssigkeit erwarten müssen. Wenn die Volumprozente Trockensubstanz 86,1 betrugen, fand J. Reinke bei Laminaria in Wasser schon einen Quellungsdruck von 40 Atmosphären. Wahrscheinlich kann man dann auch erwarten, daß der Wert des Quellungs-

drucks bei sehr geringen Quantitäten der aufgenommenen Flüssigkeit auf etliche Hunderte, ja Tausende Atmosphären abgeschätzt werden darf. Bei einer Abschätzung zu derartigen Werten würde man für die Dimension eines Teilchens Gelatine in kolloider Lösung und für die Dicke der Grenzschicht (im Wasser) einige wenige $\mu\mu$ finden.

Wenn die Gelwände nicht völlig nachgiebig sind, aber elastische, zusammenziehende Kräfte des Gels auftreten und besonders, wenn wir ein starres Gelgerüst haben, so können beim Quellungsmaximum in der Richtung normal zu den Wänden der engen Räume beträchtliche, ja sehr große Drücke vorkommen.

Bei der Aufnahme der ersten Quantität Flüssigkeit wird die größte Menge Wärme freikommen. Auch wird es klar sein, daß alles, was Einfluß auf den Wert p_2 an der Wand entlang ausübt, notwendigerweise auch auf den Quellungsdruck seinen Einfluß geltend machen wird. Dem Einfluß der Krümmung der Oberfläche der Teilchen ist keine Rechnung getragen.

Der Versuch, auf obige Weise den Quellungsvorgang zu erklären, schließt sich der Weise an, wie zum erstenmal von mir[1]) eine Erklärung der Oberflächenspannung bei dem kontinuierlichen Übergang Flüssigkeit-Dampf in Einklang mit der thermodynamischen Theorie gegeben wurde, und schließt sich auch einer Erklärung an, die ich vom Entstehen des osmotischen Druckes zu geben versucht habe für den Fall, daß es sich um eine Wand handelt, die für die Lösung als völlig semipermeabel betrachtet werden darf.[2])

1) Versl. en Mededeel. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Afd. Nat. Dl. VIII. A°. 1899/1900. Dissertation Amsterdam. Drud. Ann. 4. 165. 1901.

2) Versl. en Mededeel. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Afd. Nat. Dl. XXVIII. 1920.

(Eingegangen 16. Februar 1922.)

3. Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren; von Karl Göygel.

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.[1])]

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Feststellung der spektralen Verteilung der als Ursache der Phosphoreszenzerregung erkannten lichtelektrischen Wirkung bei wohldefinierten Phosphoren unter Ausnutzung der von den Herren Lenard und Saeland hierbei schon gemachten Erfahrungen[2]) und unter Anwendung feinerer Hilfsmittel, als sie seinerzeit diesen Herren zur Verfügung standen. Dementsprechend unterscheidet sich die jetzige Versuchsanordnung von der früheren in folgenden Punkten:

1. An die Stelle der Glasröhre trat eine Quarzröhre, um die im Vakuum auszuführenden Untersuchungen auch auf kürzerwelliges ultraviolettes Licht ausdehnen zu können.
2. Der Phosphor wurde mit spektralzerlegtem Licht erregt, statt mit farbfiltriertem.
3. Der Phosphor wurde in sehr dünner Schicht aufgetragen, um seinen Mangel an Leitvermögen unschädlich zu machen.
4. Gleichzeitig mit der Erregung wurde der Phosphor ausgelöscht[3]), um ihn in möglichst unerregtem Zustand zu

1) Die Arbeit war bereits im Sommer 1913 begonnen, dann aber August 1914 bis Januar 1919 durch Kriegsteilnahme des Verfassers unterbrochen. Sie wurde am 19. November 1920 als Dissertation abgeschlossen (ungedruckt). Die vor dem Krieg erlangten Resultate (spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung bei normalen Phosphoren) sind bereits in einer Veröffentlichung von Hrn. P. Lenard kurz mitgeteilt worden (Elster und Geitel-Festschrift, S. 687, 1915).

2) P. Lenard und S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. (1909).

3) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wissensch.: „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ I. A 5, S. 4ff. 1917. Da es hier nur auf Aufhebung der Erregung überhaupt ankam, ist es nicht nötig, zwischen Ausleuchtung und Tilgung zu unterscheiden, die wir zusammen kurz „Auslöschung“ nennen; doch zeigt sich im Verlauf der Untersuchung, daß bei unseren Versuchen hauptsächlich kurzwellige Tilgung wirksam war.

halten; denn die lichtelektrische Wirkung nimmt mit zunehmender Erregung ab.

5. Die Empfindlichkeit des angewandten Elektrometers wurde so hoch als möglich gesteigert, um sowohl das Leitvermögen des Phosphors möglichst wenig zu beanspruchen, als auch möglichst nahe dem ganz unerregten Zustand zu bleiben. Von Regenerationsmitteln (vgl. P. Lenard und S. Saeland, a. a. O.) konnte dann ganz abgesehen werden. Es wurde ein „hochempfindliches, evakuierbares Elektrometer nach G. Hoffmann“[1]) benutzt. Die erreichte Empfindlichkeit betrug 1636 Skalenteile für 1 Volt bei 1,5 m Skalenabstand und einer Gesamtkapazität von 8,37 cm.

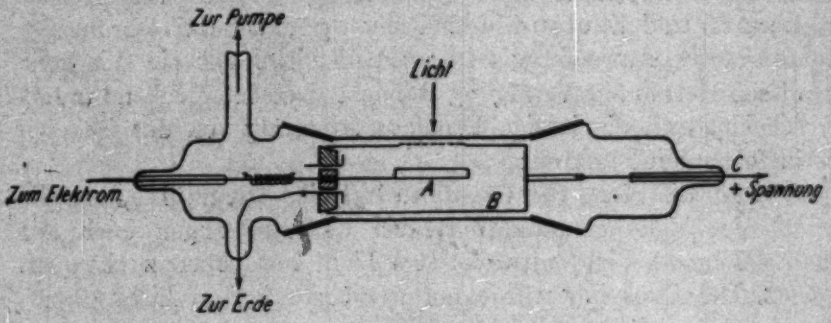


Fig. 1.

Der elektrische Teil des Apparates (Fig. 1) war im wesentlichen derselbe wie der Lenard-Saelandsche. Die Einzelheiten des optischen Teils der Versuchsanordnung sind aus Fig. 2 zu ersehen. Als Quelle des erregenden Lichts diente ein horizontaler Nernststift ohne Vorwärmspirale von genau kontrollierbarer Stromstärke. Q_1 und Q_2 sind Quarzlinsen, P_1 und P_2, ein aus 2 Quarzprismen bestehender Spektralapparat. Zur Ausblendung beliebiger Spektralbereiche befand sich über der Quarzröhre ein auf einer Führungsleiste mit Millimeterteilung verschiebbarer Spalt Sp von 2,5 cm Länge und verstellbarer Breite. Sch_1 ist ein Lichtschieber. Die Eichung des Spektralapparates erfolgte durch Beleuchtung des kalten Nernststifts

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. 13. 1912; 42. 1913; 52. 1917. Hrn. Prof. Hoffmann ist das Heidelb. Radiol. Inst. für die Herstellung eines Gehänges zu diesem Elektrometer zu Dank verpflichtet.

mit dem Lichte einer Quecksilberlampe. Ein in die Bildebene des Spektrums gebrachter Bariumplatincyanürschirm ermöglichte die Festlegung der Hg-Linien von bekannter Wellenlänge auf der erwähnten Millimeterteilung. Unter dem Spektrum hinweg konnte die ganze Röhre verschoben werden. Zu diesem Zweck war sie auf einem kleinen Wagen befestigt, der, um stets dieselbe Stelle des Phosphors belichten zu können, einen Zeiger trug, welcher einer zweiten auf der Unterlage des Wagens angebrachten Millimeterteilung gegenüberstand. Schliffgelenke verbanden die Röhre mit einer rotierenden Gaedeschen Quecksilberpumpe. Als Quelle für das auslöschende Licht wurde eine regulierbare elektrische Kohlebogenlampe (K) benutzt von 10 Weber Stromstärke. Das intensive Licht fiel durch eine

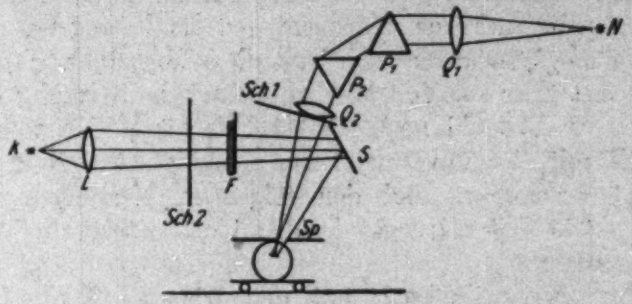


Fig. 2.

Glaslinse L als Kondensor auf ein Farbfilter F mit vorgeschaltetem Wassertrog zur Absorption des längstwelligen Ultrarot, dann auf einen um eine horizontale Achse drehbaren Spiegel S, der es auf den Phosphor warf. Ein Lichtschieber Sch_2 vervollständigte die Anordnung.

Herstellung der dünnen Schichten. Meßverfahren. — Die Unterlage für die dünne Phosphorschicht sollte frei von lichtelektrischem Eigeneffekt sein; es erwies sich dazu innerhalb des benutzten Wellenlängenbereichs das Klempnerlot als Überzug für die Phosphorpfanne am besten geeignet. Zur Herstellung der dünnen Phosphorschichten wurden zweierlei Verfahren versucht, das Aufsieben des in heißem Zustand fein pulverisierten Phosphors durch ein feinmaschiges Leinensieb und das Aufschlemmen in Benzol.[1]) Der letzteren Herstellungs-

1) W. Hausser, Dissertation Heidelberg 1913, S. 17ff.

weise wurde schließlich der Vorzug gegeben. Die Schichtdicke war aus den Dimensionen der Phosphorpfanne und dem bekannten spezifischen Gewicht der Phosphore[1]) mit der Wage leicht zu bestimmen.

Die direkt an das Einsetzen der Phosphorschicht nach Evakuierung sich anschließende Messung wurde so vorgenommen, daß 1 Minute lang mit dem Licht eines bestimmten Wellenlängengebiets erregt und die hierbei sich ergebende lichtelektrische Wirkung als Elektrometerausschlag abgelesen wurde. Der Nernststift war dabei belastet mit 440 Volt × 2 Weber. Es zeigte sich, daß die unter 3. und 5. genannten Mittel (dünne Schicht, sehr empfindliches Elektrometer) selbst ohne Auslöschung genügten, um bei der angegebenen Belichtungszeit konstante und noch gut meßbare Wirkung zu erhalten.

Was die zwischen Phosphor und Hülle angelegte Spannung anlangt, so wurde auch jetzt die Wahrnehmung gemacht, daß selbst über 200 Volt die lichtelektrische Wirkung mit zunehmender Voltzahl noch wächst. Es hängt das wohl ohne Zweifel mit der unvermeidlichen Rauhigkeit der Phosphorschicht zusammen. Bei den folgenden Messungen wurden stets + 300 Volt angelegt; darüber hinaus steigt die Wirkung nur langsam.

In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen wurde festgestellt, daß im Gegensatz zu den Metallen die lichtelektrische Wirkung bei den Phosphoren langsamer zunimmt als die Lichtintensität. Für zwei Intensitäten, die im Verhältnis 1 : 3,4 standen, verhielten[2]) sich die Elektrometerausschläge nur wie 1 : 2,1. Das Fehlen der Proportionalität erklärt sich aus der schlechten Leitfähigkeit der Phosphore; die lichtelektrische Wirkung ist begrenzt durch die Leitfähigkeit und die steigende Erregung, mit deren Eintritt die erregende Absorption und damit die lichtelektrische Wirkung abnimmt. Da bei den ausschlaggebenden Versuchen die auslöschende Belichtung zu Hilfe genommen wurde und da außerdem nur geringe Lichtintensitäten zur Anwendung kamen, ist anzunehmen, daß die Nichtproportionalität nicht wesentlich störte.

---

1) B. Winawer, Dissertation Heidelberg 1909.

2) Die zu den gewählten Stromstärken der Nernstlampe gehörigen schwarzen Temperaturen, die zur Berechnung der Lichtintensitäten dienten, sind entnommen aus H. Kohn, Dissertation Breslau 1913.

Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung normaler Phosphore. — Die Messungen wurden so ausgeführt, daß zunächst die Verteilung bei nur erregendem Licht, dann bei gleichzeitiger Auslöschung mit Rot und schließlich bei gleichzeitiger Auslöschung mit Grün festgestellt wurde. Die Fig. 3 stellt die Ergebnisse von einem 0,018 mm dicken, normalen CaBi α-Phosphor, Figur 4 die von einem 0,005 mm dicken, normalen SrBi α-Phosphor in Kurvenform dar, und

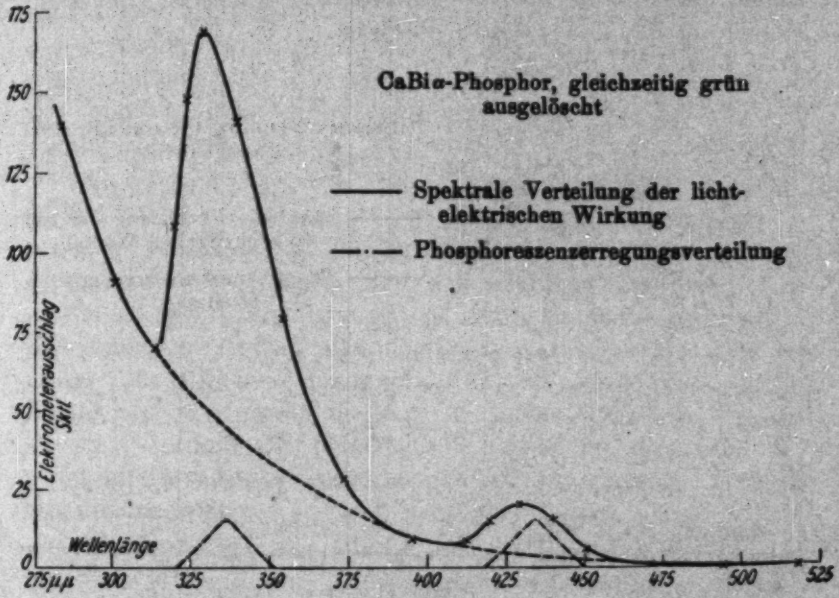


Fig. 3.

zwar bei Auslöschung mit grünem Licht. Die angegebenen Elektrometerausschläge sind auf gleiche Intensität des erregenden Lichts umgerechnet unter Berücksichtigung der Dispersion der Quarzprismen. Der voll belastete Nernststift wurde dabei als schwarzer Körper von 2450° abs. angesehen.[1]) Die lichtelektrische Wirkung von merklicher Größe setzt ein am violetten Ende des sichtbaren Spektrums und steigt mit abnehmender Wellenlänge rasch an, wie bei den Metallen. Über diesen normalen lichtelektrischen Effekt ist aber in denjenigen Wellenlängengebieten, in denen die *d*-Maxima der Phosphoreszenz-

1) Vgl. vorhergehende Note.

erregung liegen, ein selektiver lichtelektrischer Effekt gelagert, d. h. die Kurven zeigen an diesen Stellen Maxima[1]), die bei alleiniger Bestrahlung mit erregendem Licht schon deutlich hervortraten, bei gleichzeitiger Auslöschung aber noch wesentlich anwuchsen, und zwar mit grünem Licht noch mehr als mit rotem. Die Benutzung des auslöschenden Lichtes steigerte also nicht nur die elektrometrisch beobachtbare lichtelektrische Wirkung überhaupt, sondern besonders auch die relativen Höhen der Maxima über der punktierten Kurve, so daß diese Höhen auf das 2- bis 3fache wuchsen.

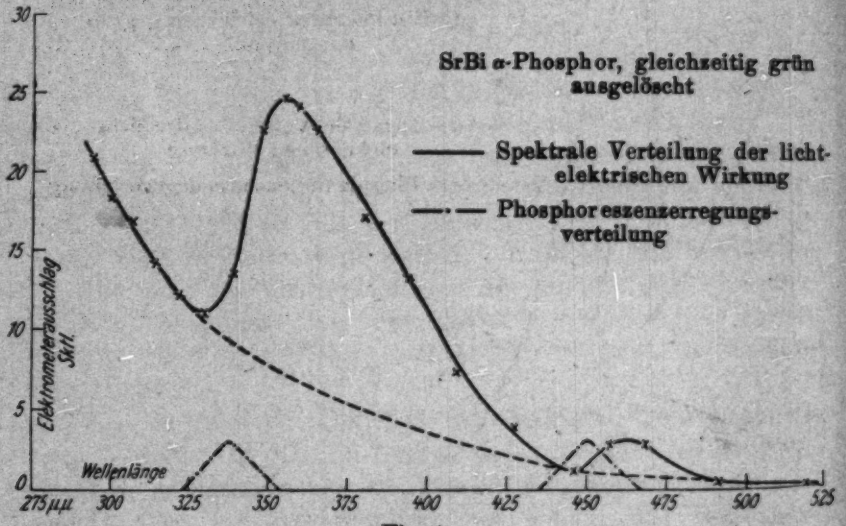


Fig. 4.

Das von dem benutzten Rotfilter durchgelassene Wellenlängenbereich erstreckte sich von 610—1300 $\mu\mu$[2]), das des Grünfilters von 520—570 $\mu\mu$. Hiernach mußte das Rot in absolutem Energiemaß außerordentlich viel intensiver gewesen

1) Es ist damit der von Hrn. Lenard schon vor langer Zeit (Ann. d. Phys. 31., Heidelb. Akad., A 3, S. 27. 1909 u. S. 672. 1910) angegebene erste Fall selektiver lichtelektrischer Wirkung durch die direkte elektrometrische Beobachtung bestätigt. Eine Andeutung von selektiver lichtelektrischer Wirkung war vorher schon von Elster und Geitel beobachtet worden; die Untersuchungen der Herren Pohl und Pringsheim dagegen setzten erst später ein. (Vgl. P. Lenard, Elster und Geitel-Festschrift S. 687, Fußnote 51.)

2) Letzteres Grenze der Wasserdurchlässigkeit.

sein als das Grün. Daß dennoch das Grün die *d*-Maxima stärker hervortreten ließ, zeigt an, daß in der Hauptsache nicht Ausleuchtung, sondern kurzwellige Tilgung wirksam war.[1]) Nach der Vorstellung von der Tilgung[2]) sind es demnach aus dem Phosphormaterial (von den *S*-Atomen) freigemachte Elektronen, die zu den Metallatomen der Zentren zurückkehren und sie immer wieder in den unerregten Zustand versetzen, so daß sie von neuem lichtelektrisch wirksam sein können. Da in letzterem Falle diese Metallatome ihre Elektronen nach außen hin abgeben, während sie den Ersatz von innen her erhalten, so folgt die bemerkenswerte Erkenntnis, daß die Richtung, in welcher das Elektron vom Metallatom eines Zentrums bei der Erregung entweicht und die Richtung, in welcher die Rückkehr erfolgt (mindestens bei der Tilgung), voneinander unabhängig sind.

Die durch das auslöschende Rot hervorgerufene aktinodielektrische Wirkung[3]), die sich als kurzdauernder, stoßartiger Elektrometergang kund gab, wurde dadurch ausgeschaltet, daß zunächst mit Rot allein belichtet wurde, bis das Elektrometer zum Stillstand gekommen war; dann erst setzte die Erregung ein. Die spektrale Lage der lichtelektrischen Maxima ist den graphisch (ähnlich Figur 3 und 4) aufgetragenen Beobachtungsresultaten entnommen und in folgender Tabelle zusammengestellt.

Vergleicht man die Maxima der lichtelektrischen Wirkung mit den Maxima des Nachleuchtens, wie sie an denselben Phosphorproben zu beobachten waren (letzte Zeile der Tabelle), so sieht man bei CaBiα nahe Übereinstimmung, bei SrBiα jedoch eine Verschiebung der lichtelektrischen Maxima gegenüber denen des Nachleuchtens gegen Rot hin. Das war aus folgenden Gründen zu erwarten: Ausgebildet sind entsprechend dem normalen Metallgehalt neben großen Zentren viele kleine

---

1) Vgl. die spektrale Verteilung der Ausleuchtung und Tilgung. P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ II. 1917. A 7. Fig. 1.

2) P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . .“ III. 1918. A 8. S. 76.

3) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 494. 1909; B. Winawer, Dissertation Heidelberg 1909; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. 1914.

Lichtelektrisch beobachtet:	CaBi α		SrBi α	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Ohne Auslöschung	427 μμ	336 μμ	465 μμ	358 μμ
Mit Rot-Auslöschung	429	335	455	360
Mit Grün-Auslöschung	428	329	463	355
Mittel[1]):	428	332	461	357
Im Nachleuchten beob.[2]):	434	336	450	338

und mittlere.[3]) Bei der Messung der Erregungsmaxima — definiert als Stellen hellsten Nachleuchtens — liefern den Hauptanteil an Leuchtintensität kleine und mittlere Zentren. Dasselbe gilt aber bei CaBi α auch von der Messung der lichtelektrischen Verteilung, weil die Zentren großer Dauer zu selten zur neuen Erregung kommen, daher das Zusammenfallen der zwei Arten von Maxima. Der SrBi-Phosphor dagegen hat eine tiefere Temperaturlage[4]) seines Dauerleuchtens, bei ihm gelangen deshalb bei der lichtelektrischen Verteilungsbeobachtung auch größere Zentren zur Mitwirkung als bei der Erregungsverteilungsbeobachtung, daher eine Verschiebung der lichtelektrischen Maxima gegen die Erregungsmaxima. Es zeigt sich hier derselbe Einfluß der Zentrengröße, wie ihn Hr. Lenard bei den Lichtsummenmaxima festgestellt hat, die den Zentren größter Dauer zugehören und nach Rot hin verschoben sind gegenüber den Erregungsmaxima.[5])

1) Die Mittel sind mit Gewichten genommen, die ohne Auslöschung, mit rot und mit grüner Auslöschung im Verhältnis 1 : 2 : 3 in Rechnung gesetzt sind, entsprechend dem verschieden guten Hervortreten der Maxima.

2) Die hier angegebenen d-Maxima stimmen nicht gut mit den von Hrn. Lenard gemessenen (Ann. d. Phys. **31.** Taf. III. 1910.). Es liegt dies an der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der benutzten Phosphorproben. Vergleiche hierüber die inzwischen von Hrn. F. Schmidt erschienene Veröffentlichung (Ann. d. Phys. **64.** S. 713. 1921.), woselbst die Dielektrizitätskonstanten der von mir benutzten Phosphore gemessen und für CaBi zu 8,50, für SrBi zu 8,80 gefunden wurden (S. 728).

3) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 28 ff. 1912.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15.** Tab. III. S. 429. 1904.

5) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 13. S. 60. 1914. Daß außerdem auch die Zentren allerkürzester Dauer ihre d-Maxima gegen Rot zu verschoben haben (P. Lenard, Heidelb. Akad. A 8. S. 30. 1918), kommt hier nicht wesentlich in Betracht.

Es haben also die Maxima der lichtelektrischen Wirkung überall dort sich gezeigt, wo die Maxima der Dauererregung derjenigen Zentren zu erwarten waren, die bei den Versuchen am meisten in Betracht kamen. Der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenzerregung und lichtelektrischer Wirkung ist also durchaus bestätigt gefunden worden. Sehr bemerkenswert ist die Übereinstimmung unserer Kurven der lichtelektrischen Wirkung (Fig. 3 u. 4) mit den seither veröffentlichten Kurven der erregenden Absorption bei denselben Phosphoren.[1]) Diese Übereinstimmung wird durch die lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz gefordert; sie bestätigt also die Theorie.

Lichtelektrische Wirkung unternormaler Phosphore. — Um den Einfluß der Zentrengröße auf die lichtelektrische Wirkung festzustellen, wurde $^1/_{10}$-normaler CaBi-Phosphor von der Schichtdicke 0,019 mm untersucht. Dabei ergab sich, daß die Wirkung sehr viel kleiner war als die eines normalen von derselben Dicke, so daß, um überhaupt deutlich meßbare Elektrometerausschläge zu erhalten, mit dem gesamten Wellenlängengebiet von etwa 500 $\mu\mu$ bis 300 $\mu\mu$ gleichzeitig erregt werden mußte. Eine Vergleichsmessung an einem normalen Phosphor von 0,018 mm Dicke bei Belichtung mit demselben großen Spektralbereich lieferte bei letzterem Ausschläge, die etwa 50mal so groß waren. Eine auch nur einigermaßen genaue lichtelektrische Verteilungskurve des $^1/_{10}$-normalen Phosphors aufzunehmen, war nicht möglich.

Daß die lichtelektrische Wirkung bei metallfreien Präparaten, die bloß Zentrenmoleküle enthalten, nahezu oder ganz fehlt, ist bereits von den Hrn. Lenard und Saeland festgestellt worden. Ein Phosphor, der durch Liegenlassen in feuchter Umgebung absichtlich verdorben war, so daß er nach Erregung mit einer Eisenbogenlampe nur noch Spuren eines Nachleuchtens zeigte, erwies sich auch lichtelektrisch als nahezu unwirksam.

Beide Ergebnisse, das an dem $^1/_{10}$-normalen und das an dem verdorbenen Phosphor erhaltene, sind mit den Vorstellungen über die Phosphoreszenzzentren in Einklang: Es sind die fertigen, die wirksamen Metallatome enthalten den Phos-

1) Siehe die Kurven ε als Funktion von λ P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . ." III. A 8. S. 51. 1918.

phoreszenzzentren, auf welche die lichtelektrische Wirkung ausgeübt wird; fehlen diese von vornherein, oder sind sie chemisch zerstört, dann hat auch keine lichtelektrische Wirkung statt. Sind neben großen Zentren viele kleine, schnell abklingende vorhanden, was bei normalem Metallgehalt der Fall ist[1]), so können diese letzteren sowohl von selbst durch Elektronenaufnahme aus der Umgebung in den unerregten Zustand übergehen, als auch durch die Wirkung des auslöschenden Lichts. Ein und dasselbe Zentrum kann demnach während der Beobachtungsdauer wiederholt lichtelektrisch zur Elektronenemission veranlaßt werden, daher ist die lichtelektrische Wirkung in diesem Falle groß. Sind dagegen nur große, langsam abklingende Zentren vorhanden, wie in einem $^1/_{10}$-normalen Phosphor, dann kann jedes Zentrum nur ein- oder wenige Male zur Elektronenemission gebracht werden, trotz des auslöschenden Lichts. Die lichtelektrische Wirkung ist klein, denn die Ausleuchtung und Tilgung, kurz die Auslöschung, wirkt mehr auf die Zentren kurzer, als auf die langer Dauer.[2])

Lichtelektrische Wirkung druckzerstörter Phosphore. — Nach den Untersuchungen von Hrn. Lenard[3]) hat man drei verschiedene Modifikationen des druckzerstörten Phosphors zu unterscheiden: die noch ungefärbte, die gefärbte und die wieder entfärbte. Da die Druckwirkung auf die „Zentrenmoleküle", nicht auf die fertigen „Phosphoreszenzzentren" zu beziehen ist[4]), hätte für die folgenden Versuche „Sulfid" als Versuchsmaterial dienen können. Tatsächlich wurden fertige Phosphore benutzt, und zwar zur Erzielung großer Härte solche mit Zusatz von Natriumborat und der 4fachen Menge Flußspat.[5]) Die Druckzerstörung erfolgte durch Reiben des Phosphorkuchens an einer Feile.

a) *Gefärbte Modifikation.* Man erhält diese Modifikation von selbst, wenn man die Druckzerstörung bei Tageslicht vornimmt. An einem normalen CaBi α-Phosphor gelang die Zer-

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. A 12. S. 32, 40ff. 1912.

2) P. Lenard, Heidelb. Akad. „Über Ausleuchtung und Tilgung . . ." II. A 7. S. 23, 25. 1917.

3) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 669.

4) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 670, 671.

5) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 12. 1903.

störung so vollständig, daß sich nach Erregung mit einer Eisenbogenlampe kaum noch Spuren eines Nachleuchtens zeigten. Die sonst zarte Druckfarbe war sehr ausgesprochen[1]), und eine Lichtsummenmessung[2]) ergab nur etwa 4 Proz. des dem unzerstörten Phosphor zugehörenden Betrags. Die Messungen der lichtelektrischen Wirkung, vorgenommen an dem von der Feile abgefallenen, auf die Phosphorpfanne in dünner Schicht

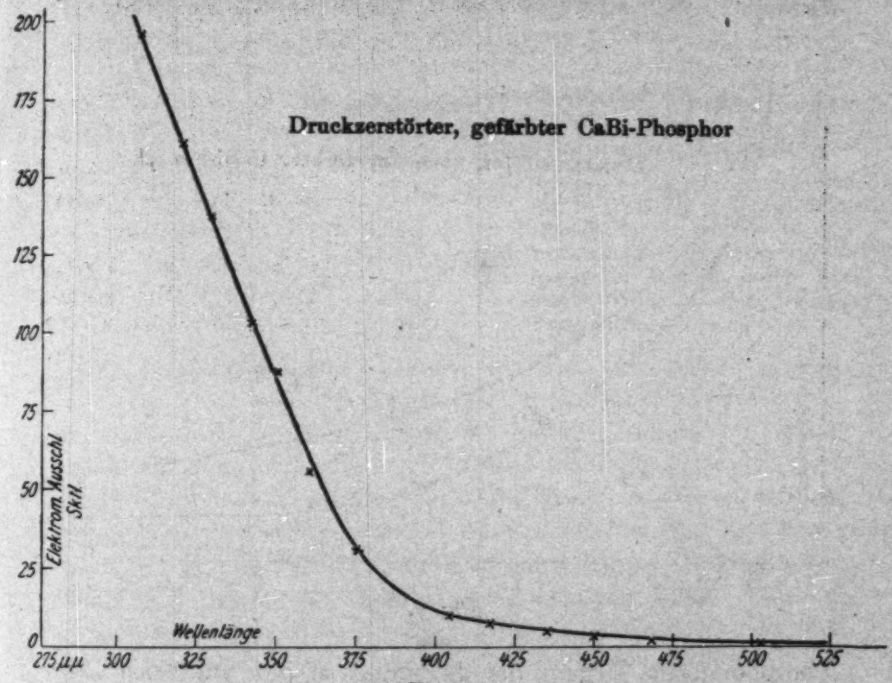


Fig. 5.

aufgeschlemmten Pulver bei gleichzeitiger Auslöschung mit Rot bzw. Grün, damit etwaige *d*-Maxima sich zeigen könnten, hatten das in der Figur 5 aufgezeichnete Ergebnis. Es ist lediglich die normale lichtelektrische Wirkung vorhanden, etwa in derselben Größe wie bei dem unzerstörten Phosphor, wieder beginnend am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums und nach kürzeren Wellen rasch ansteigend.[3]) Versuche

1) Vorhergehende Note S. 439.
2) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 5. 1912.
3) Vgl. P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 678, 679.

ohne auslöschendes Licht ergaben denselben Verlauf, was auch zu erwarten war, da keine Zentren vorhanden sind. Auch ohne Aufschlemmen, mit direkt auf die Phosphorpfanne gelegter beriebener Feile, sowie auch bei SrBi-Phosphoren, war der Verlauf derselbe.

b) *Noch ungefärbte Modifikation.* Das Aufreiben auf die Feile erfolgte ganz im Dunkeln, das Einsetzen in die Quarzröhre bei sehr schwacher roter Beleuchtung[1]), so daß der

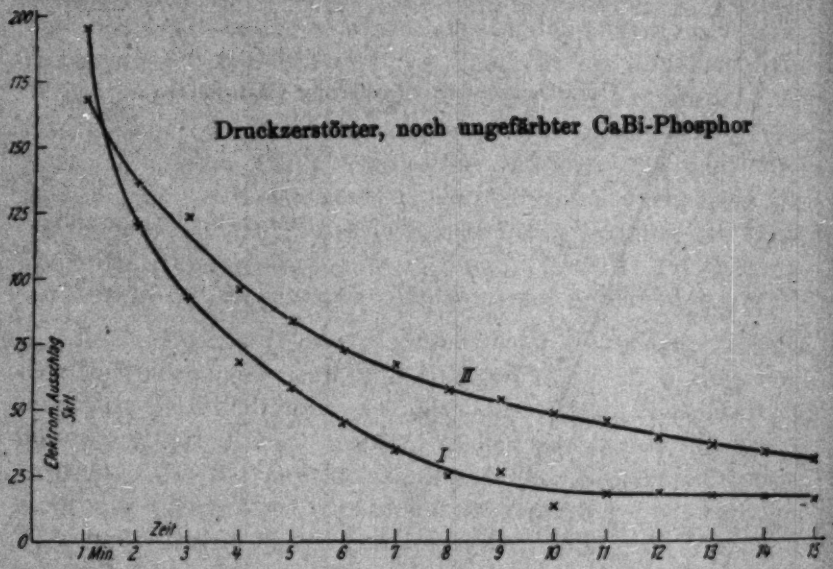


Fig. 6.

Phosphor beim Beginn der Erregung so gut wie noch kein Licht erhalten hatte. Bemerkenswert ist die hohe lichtelektrische Anfangswirkung[2]), die etwa so groß war wie die von frisch geschmirgeltem Aluminium, mit zunehmender Belichtungszeit aber zurückging, um schließlich in eine konstante, geringe Dauerwirkung zu verlaufen. Deutlich ist das zu ersehen an den Kurven I und II der Figur 6, die an einem normalen CaBi-Phosphor aufgenommen sind bei Erregung mit Licht von der mittleren Wellenlänge 368 $\mu\mu$ und zwei verschiedenen Lichtintensitäten, die sich wie 13 : 9 verhielten. Berücksichtigt

1) Vgl. P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 672, 675.
2) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 680ff.

man, daß bei der größeren Lichtintensität (Kurve I) 10 Minuten Belichtungszeit notwendig waren und bei der kleineren 20 Minuten bis zur vollständigen Färbung — festgestellt durch Vergleich mit noch ungefärbten und schon im voraus am Tageslicht gefärbten Phosphorproben —, so erkennt man das zeitliche Parallelgehen zwischen Abfall der lichtelektrischen Anfangswirkung einerseits und dem Färbungsprozeß andererseits.[1]) Genau dasselbe Verhalten zeigten SrBi-Phosphore. Das berechtigt zu dem Schluß, daß der Eintritt der Färbung mit dem

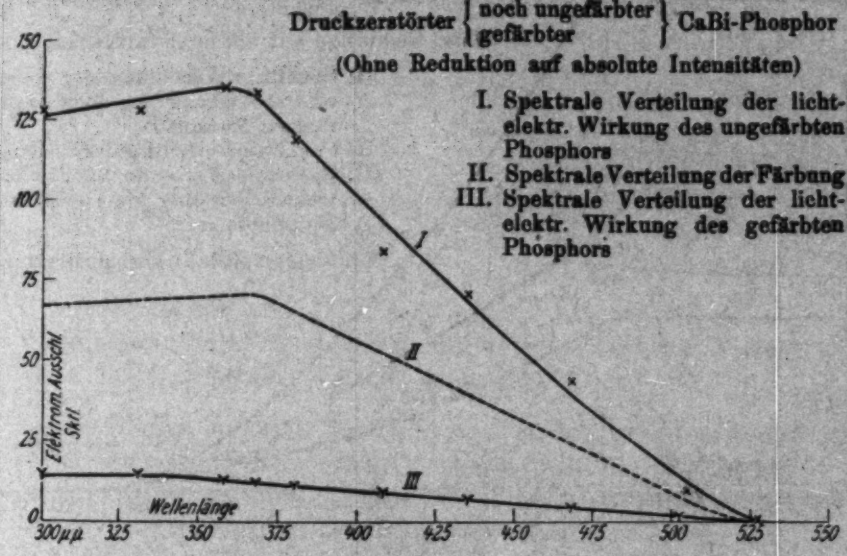


Fig. 7.

Entweichen einer bestimmten Elektronenmenge verknüpft ist, das je nach der Lichtintensität schneller oder langsamer vor sich geht.[2]) Diese Folgerung wird bestätigt, wenn man die spektrale Verteilung von lichtelektrischer Wirkung und Färbungsprozeß miteinander vergleicht. Die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung war insofern etwas umständlich zu ermitteln, als für jeden Kurvenpunkt eine neue Phosphorprobe nötig war, die natürlich nicht immer gleich ausfiel, obwohl beim Auftragen auf die Feile möglichst darauf geachtet wurde. Um auf dieselbe Oberflächengröße und Dicke redu-

1) Siehe vorhergehende Note.
2) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 673 u. 681.

zieren zu können, wurde eine Vergleichsmessung mit einem schon vorgefärbten Phosphor ausgeführt. Daraus ergab sich ein Faktor, der die Umrechnung gestattete. Vergleiche Kurven I und III der Figuren 7 und 8, wobei hier die Reduktion auf absolute Intensitäten nicht ausgeführt ist, um unmittelbaren Vergleich mit der Verteilung der Färbung zu ermöglichen (Kurven II). Zur Feststellung der spektralen Verteilung der Färbung wurden die Intensitäten beim Belichten mit dem

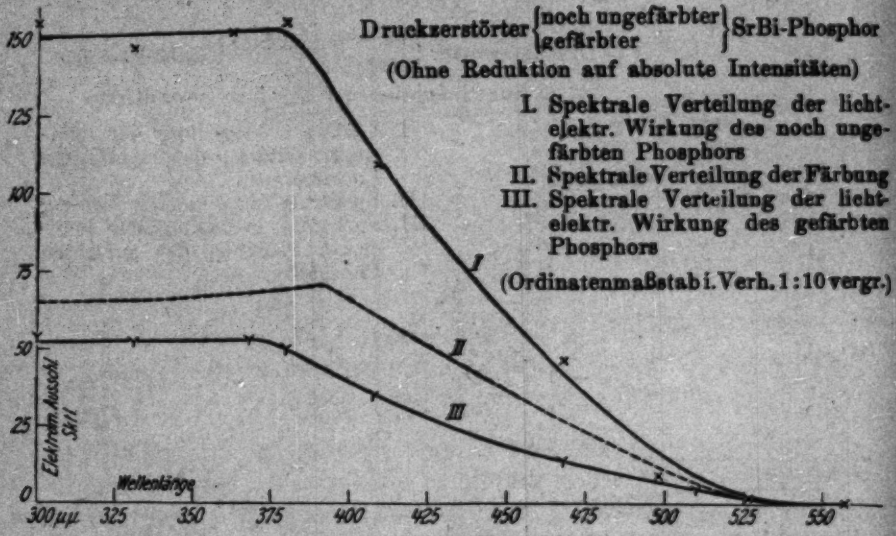


Fig. 8.

Gesamtspektrum des Nernststifts nach Vergleich mit einem noch ungefärbten Phosphor geschätzt. So wenig genau diese Methode ist, gut erkennbar war jedenfalls — besonders beim Sr-Phosphor mit der ausgesprochenen Druckfarbe — das langwellige Ende der Färbungsverteilung und ein flaches Maximum (Kurven II, Fig. 7 u. 8). Dieses letztere ist lediglich eine Folge des Intensitätsabfalls des Nernstfadens mit abnehmender Wellenlänge[1]) und verschwindet, wenn man auf gleiche Intensität umrechnet, wie es bei der Kurve III bereits gezeigt ist (Fig. 5). Geht man von Ca- zu Sr-Phosphoren über, so verschieben sich Kurvenanfang und Maximum nach größeren

1) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 674.

Wellen, wie dies von Hrn. Lenard vorausgesehen wurde[1]) (vgl. Fig. 7 u. 8). Als bemerkenswert sei noch hervorgehoben, daß das Ordinatenverhältnis der Kurven I und III, sowohl beim Ca- wie beim Sr-Phosphor — abgesehen von den größeren Wellenlängen — ein konstantes ist, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Wellenlänge $\mu\mu$	CaBi-Phosphor Ordinatenverhältnis Kurve I:III Fig. 7	SrBi-Phosphor Ordinatenverhältnis Kurve I:III Fig. 8
505	5,9	—
498	—	9,3
468	8,6	30,7
435	9,5	—
408	9,1	32,0
380	9,9	30,9
368	10 2	28,7
358	9,8	—
331	8,5	28,2
300	8,6	28,7

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß lichtelektrische Wirkung und Färbungsprozeß sowohl in ihrem zeitlichen Verlauf als in ihrer spektralen Verteilung parallel gehen.

c) *Wieder entfärbte Modifikation.* Sie ist in ihrem lichtelektrischen Verhalten dadurch charakterisiert, daß ihr die große Anfangswirkung fehlt und ihre Dauerwirkung geringer ist als die der gefärbten Modifikation[2]), und zwar so erheblich, daß die Aufnahme einer Verteilungskurve unmöglich war.

Bei den Schlüssen aus dem lichtelektrischen Verhalten druckzerstörter Phosphore folgen wir den von Hrn. Lenard bereits angestellten Überlegungen[3]), da dieselben sich hierbei bewähren. Die Schlüsse können sich nach bereits Gesagtem nur auf die „Zentrenmoleküle" erstrecken; die Atome des wirksamen Metalls kommen nicht in Betracht. Die Druckzerstörung der Zentrenmoleküle, die etwa aus ringförmig geschlossenen Ketten der Form

$$-\mathrm{Ca}-+\mathrm{S}+-\mathrm{Ca}-+\mathrm{S}+-\mathrm{Ca}-+\mathrm{S}+$$

1) Vorhergehende Note S. 676.
2) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 682.
3) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift S. 682ff.

bestehen könnten, bewirkt eine Zerteilung in folgende mögliche Formen[1]):

1. Ca − + S + (1 überschüssige + Ladung),
2. Ca − + S + − (elektrisch neutral),
3. − Ca − + S + (elektrisch neutral),
4. − Ca − + S + − (1 überschüssige − Ladung)
5.

Charakteristisch für die Formen 1.—4. ist, daß sie an den Bruchstellen freiliegende Valenzen haben — 2., 3. und 4. auch freiliegende Valenzelektronen —, während 5. eine geschlossene Form darstellt, die aus der ursprünglichen Kette nur entstehen kann, wenn sich die Atome verschieben und drehen können nach anderen Atomen hin mit entgegengesetzter elektrischer, freier Valenzstelle. Der Parallelverlauf der lichtelektrischen Verteilungskurven bei der noch ungefärbten und der gefärbten Modifikation läßt darauf schließen, daß es bei beiden dieselben Atome sind, aus denen die lichtelektrisch abgetrennten Elektronen kommen, nämlich die Ca-Atome der Bruchstücke. Es ist anzunehmen, daß die Bruchstücke 2., 3. und 4., mit freiliegenden, negativen Valenzelektronen viel leichter der lichtelektrischen Wirkung (durch Entweichen eben dieser Elektronen) zugänglich sind als die unzerteilten, geschlossenen Zentrenmoleküle, die keine freiliegende Valenzelektronen haben. Dies erklärt die im Vergleich zum metallfreien, die unzerstörten Zentrenmoleküle enthaltenden Präparat (vgl. oben den $^1/_{10}$-normalen Phosphor) starke lichtelektrische Wirkung des druckzerstörten Phosphors. Die spektrale Verteilung (Fig. 5) widerspricht nicht dieser Annahme. Die noch ungefärbte Modifikation nehmen wir aus Bruchstücken von den Formen 1. bis 4. bestehend an. Die Form 4. mit der überschüssigen negativen Ladung erklärt die große lichtelektrische Anfangswirkung. Das bei weiter fortgesetzter Lichtwirkung erfolgende lichtelektrische Entweichen der die Bindungen an S

1) Die elektronenbindenden Valenzstellen des S-Atoms sind hier in üblicher Weise durch + — Zeichen angedeutet, obgleich die Bindungen nicht elektrischen, sondern nur magnetischen Kräften zuzuschreiben sind, falls jedem Elektron nur eine Kraftlinie zugehört.

besorgenden Valenzelektronen der Ca-Atome macht diese hier nur mit je einer Valenzstelle gebundenen Atome frei oder lockert ihre Bindung, was die der lichtelektrischen Wirkung parallel gehende Färbung verursacht. Die dauernd bleibende verringerte lichtelektrische Endwirkung der so entstandenen gefärbten Modifikation schreiben wir den freien bzw. gelockerten Erdalkalimetallatomen zu. Hierdurch ist auch erklärt, daß die druckzerstörte gefärbte Modifikation — auch ganz frei von Schwermetall — lichtelektrisch wirksamer ist als metallfreie, nicht druckzerstörte Phosphorpräparate (vgl. oben beim $^1/_{10}$ normalen Phosphor). Denn das letztere enthält nur fest gebundene Metallatome. Was schließlich die wieder entfärbte Modifikation anlangt, so kann man annehmen, daß sie wesentlich aus Bruchstücken der elektrisch geschlossenen Form 5. besteht, welche unter dem Einfluß des entfärbenden Lichts durch Verschieben und Drehen der Atome gegeneinander entstanden zu denken ist, und welche mit ihrer doppelten Bindung des Ca-Atoms ebensowenig der lichtelektrischen Wirkung zugänglich zu erwarten ist, als ein schwermetallfreies, nicht druckzerstörtes Präparat, wie es beobachtet wurde. Die Annahme von Verschiebungen und Drehungen der Atome bei der Wiederentfärbung ist dadurch gerechtfertigt, daß letztere stets sehr hohe Lichtintensitäten erfordert, die hohe molekularlokale Temperaturen im Präparat erzeugen können.

Zusammenfassung.

1. Die hier unter möglichst günstigen Bedingungen durchgeführte Untersuchung der lichtelektrischen Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren hat die seit 1904 entwickelte lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz in auffallender Weise quantitativ bestätigt. Dieser Theorie eigentümlich ist übrigens auch die 1910 in der Abhandlung „Über Lichtemission und deren Erregung“ schon ganz allgemein hingestellte, später in den Atommodellen benutzte Vorstellung von der Spektrallinienemission der Atome bei Rückkehr ihrer entzogenen Elektronen.

2. Der spektrale Verlauf der Wirkung bei den Phosphoren entspricht der Übereinanderlagerung von normaler und selektiver lichtelektrischer Wirkung. Die Stellen selektiver Wirkung, welche sehr ausgesprochene Maxima darstellen, fallen soweit

als erwartet zusammen mit den spektralen *d*-Erregungsmaxima der betreffenden Phosphore. In der Tat stellen die *d*-Maxima der Phosphore den ersten, jemals spektral beobachteten Fall selektiver lichtelektrischer Wirkung dar (vgl. Fußnote 1, S. 6), der aber erst jetzt direkt elektrometrisch und eingehend quantitativ untersucht worden ist. Die normale lichtelektrische Wirkung entspricht ihrer spektralen Verteilung nach der *u*-Erregung.[1])

3. Die gesamte lichtelektrische Wirkung, welche demnach der *d*- und *u*-Erregung zusammen entspricht, hat gleichzeitig auch dieselbe spektrale Verteilung wie die erregende Absorption, d. i. wie diejenige Lichtabsorption im Phosphor, die mit vollzogener Erregung verschwindet, die also dem Lichtenergieverbrauch zur Erregung entspricht.[2]) Hieraus geht hervor, daß *d*- und *u*-Erregung, das sind die Nachleuchten bewirkenden Erregungen, in der Tat in der Abtrennung von Elektronen bestehen, die auch nach außen hin entweichen können. Daß diese Elektronen aus den Atomen des wirksamen Metalls (Bi, Sr) stammen, ist durch Verminderung der Wirkung bei vermindertem Metallgehalt erwiesen.[3])

4. Eine der *m*-Erregung (Fluoreszenz) entsprechende lichtelektrische Wirkung wurde nicht gefunden. Es werden also bei der Fluoreszenzerregung keine Elektronen aus dem Leuchtzentrum herausbefördert. Dies entspricht vollkommen dem schon von Hrn. W. E. Pauli bei seinen besonders auf die Fluoreszenz gerichteten Untersuchungen erhaltenen Ergebnis.[4])

---

1) Über die *u*-Erregung siehe P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 646. 1910.

2) Vgl. P. Lenard, „Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei den Phosphoren". Heidelb. Akad. 1914. (Ver. wiss. Verleger.)

3) Gegenteilige Behauptungen auf Grund sehr unvollkommener Untersuchungen amerikanischer Autoren (z. B. Butman, American Journ. of Science 1912) sind durch unsere Versuche als eingehend widerlegt zu betrachten; sie standen übrigens auch schon im Widerspruch mit den Beobachtungen der Herren Lenard und Saeland (Ann. d. Phys. 1909). Daß ganz neuerdings wieder andersartige „vorläufige" Beobachtungen von dortigen Autoren (in Herrn Millikans Laboratorium) die lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz in Frage gestellt zu haben vorgeben (Loeb u. Schmiedeskamp), sei hier nur erwähnt; die betreffenden Autoren würden bei besserer Literaturkenntnis oder bei genügender Durchführung ihrer Versuche leicht die Voreiligkeit ihrer Schlüsse erkennen.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 40. S. 677. 1913.

5. Die Beobachtungen mit gleichzeitiger Auslöschung der Phosphore erlauben den Schluß, daß Entweichen und Wiederzurückkehren von Elektronen aus den in den Phosphoreszenzzentren gebundenen Metallatomen auf ganz verschiedenen, voneinander unabhängigen Bahnen stattfinden können.

6. Druckzerstörte Phosphore zeigen nur normale, keine selektive lichtelektrische Wirkung. Die Wirkung wurde bei den 3 Modifikationen der druckzerstörten Phosphore eingehend und im Zusammenhang mit dem Färbungsvorgang untersucht. Die von Hrn. Lenard hierüber veröffentlichten Resultate sind bestätigt worden.

(Eingegangen 13. Februar 1922.)

4. *Beziehungen zwischen den Lorentzschen und den Galileischen Transformationsgleichungen;* von *Stjepan Mohorovičić.*

Vor einiger Zeit hat Ed. Guillaume[1]) eine Theorie entwickelt, in welcher er unter anderen gezeigt hat, wie die Lorentzschen Transformationsgleichungen zu deuten sind, damit die Galileischen Transformationsgleichungen zulässig sind. Er setzt voraus, „die Zeit sei ein *einfacher* Begriff, daß es aber unendlich viele Arten gibt, dieselbe auszudrücken. Die *einparametrische* Darstellung (t) kann durch eine *mehrparametrische* ersetzt werden. Beide sind natürlich gleichwertig, da es sich darum handelt eine und dieselbe Zeit darzustellen". Dagegen hat Fr. Adler[2]) mittels seines Symmetralsystems gezeigt, „daß sich unter der formal-mathematischen Einheit der Einsteinschen Transformationsgleichungen *physikalisch ein Doppelcharakter* verbirgt", und somit ist er zu seinem ausgezeichneten Bezugssystem angelangt. Vor fast sechs Jahren habe ich gezeigt[3]), daß wir in der speziellen Relativitätstheorie „zu

1) Vgl. z. B. Ed. Guillaume-Ch. Willigens, Über die Grundlagen der Relativitätstheorie (Physikal. ZS. XXII. 1921. S. 109—114); Ed. Guillaume, Graphische Darstellung der Optik bewegter Körper (ebenda, S. 386—388).

2) Fr. Adler, Ortszeit, Systemzeit, Zonenzeit und das ausgezeichnete Bezugssystem der Elektrodynamik. Wien 1920 (S. 238) — (S. 3). Er beginnt sein ausgezeichnetes Werk mit den Worten (S. 1): „Die Existenz eines *ausgezeichneten* Bezugssystems und die Existenz *gleichwertiger* Bezugssysteme sind kein unvereinbarer Gegensatz, sondern *nebeneinander möglich.*"

3) S. Mohorovičić, Über die räumliche und zeitliche Translation. I. u. II. T. „Bulletin" Sv. 6/7 u. 9/10 der südslaw. Akadem. d. Wiss. u. K. in Zagreb, 1916/17 u. 1918. S. 46—72 bzw. 21—33. Hier habe ich gezeigt, daß allgemein unendlich viele spezielle Relativitätstheorien möglich sind. In neuester Zeit hat dies für die allgemeine Relativitätstheorie P. Painlevé gezeigt (La mécanique classique et la théorie de la relativité. Compt. rend. 173. 677—680. Paris 1921).

gleicher Zeit eine zweifache Translation mit konstanter Geschwindigkeit, längs der räumlichen Koordinatenachse x und der zeitlichen Achse t" haben. Es ist hier meine Absicht, alle drei erwähnten Theorien in eine einzige zusammenzuschmelzen; dabei wird die hier entwickelte Theorie sehr durchsichtig und ungezwungen.

1. Betrachten wir drei Koordinatensysteme S, S_1 und S_2 Fig. 1), welche zu einer gewissen Zeit übereinstimmen. Das System S_1 bewegt sich gegen S längs der positiven x-Achse

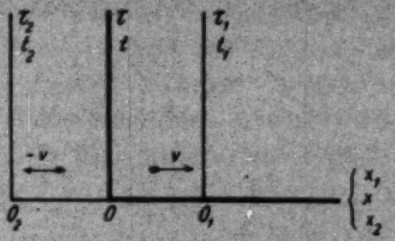


Fig. 1.

mit konstanter Geschwindigkeit v, dagegen bewegt sich das System S_2 gegen S mit konstanter Geschwindigkeit $-v$. Das System S ist also ein Symmetralsystem, deshalb werden folgende Transformationsgleichungen bestehen:

$$(1)\quad \begin{cases} x = \dfrac{x_1 + v\tau_1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \\ y = y_1, \quad z = z_1, \\ \tau = \dfrac{\tau_1 + \frac{v}{c^2}x_1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \end{cases} \qquad (2)\quad \begin{cases} x = \dfrac{x_2 - v\tau_2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \\ y = y_2, \quad z = z_2, \\ \tau = \dfrac{\tau_2 - \frac{v}{c^2}x_2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \end{cases}$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$(3)\qquad x_2 = x_1 + v(\tau_1 + \tau_2),$$

und

$$(4)_1\quad \tau_1 = \frac{\tau - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \qquad (5)_1\quad \tau_2 = \frac{\tau + \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},$$

und daraus:

$$(6)\qquad \tau_1 + \tau_2 = \frac{2\tau}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

Bezeichnen wir mit:

$$(7)_1 \qquad t_1 = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}, \qquad (7)_2 \qquad t_2 = \frac{\tau_2 + \tau_1}{2},$$

und

$$(8) \qquad v_0 = 2v,$$

so folgt aus (3):

$$(9) \quad \begin{cases} x_2 = x_1 + v_0 t_1, \\ t_2 = t_1, \end{cases} \qquad (10) \quad \begin{cases} x_1 = x_2 - v_0 t_2, \\ t_1 = t_2, \end{cases}$$

und dies sind die Galileischen Transformationsgleichungen, da v_0 die Geschwindigkeit ist, mit welcher sich in der klassischen Mechanik das System S_1 gegen S_2 bewegt. Die Relation (8) stellt uns das Newtonsche Additionsgesetz der Geschwindigkeiten dar; t ist die Newtonsche Zeit und $\overline{O_2 O_1} = v_0 t$, wo

$$(11) \qquad t - t_1 = t_2.$$

Aber auch in der neuen Mechanik messen die beiden Beobachter S_1 und S_2 die gleiche Zeit in dem Punkte O (da hier $x = 0$ ist), und diese Zeit ist gerade proportional mit der Newtonschen Zeit t, da aus (6), $(7)_1$ und $(7)_2$ folgt:

$$(12) \qquad t = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

wo wir die Zeit von dem Momente anfangen zu rechnen, in welchem S, S_1 und S_2 zusammenfallen. Die Newtonsche Zeit t gilt für das ganze System S_1 und S_2, d. h. die Uhren, welche nach dieser Zeit gerichtet sind, werden in jedem Punkte der beiden Systeme S_1 und S_2 gleich schnell laufen. Umgekehrt, es wäre gerade so leicht aus den Galileischen Transformationsgleichungen (9) und (10) zu den Lorentzschen Transformationsgleichungen (1) und (2) zu gelangen.[1])

2. Wir können aber noch um einen Schritt weiter gehen. Aus (1) und (2) haben wir sofort:

$$(13) \qquad \tau_2 = \tau_1 + \frac{v}{c^2}(x_1 + x_2),$$

---

1) Ich mache aufmerksam, daß der umgekehrte Weg nicht eindeutig ist, und daß er uns zu unendlich vielen Relativitätstheorien führt, was ich bereits in meinen früheren Arbeiten gezeigt habe (a. a. O.).

und

$$(4)_2 \qquad x_1 = \frac{x - v\tau}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad (5)_2 \qquad x_2 = \frac{x + v\tau}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

und daraus:

$$(14) \qquad x_1 + x_2 = \frac{2x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Bezeichnen wir mit:

$$(15)_1 \qquad v_0 = 2v = w_0 c^2, \qquad (15)_2 \qquad \xi_1 = \xi_2 = \frac{x_1 + x_2}{2},$$

so haben wir aus (11) sofort:

$$(16) \quad \begin{cases} \tau_2 = \tau_1 + w_0 \xi_1, \\ \xi_2 = \xi_1, \end{cases} \qquad (17) \quad \begin{cases} \tau_1 = \tau_2 - w_0 \xi_2, \\ \xi_1 = \xi_2, \end{cases}$$

und dies sind die „Galileischen" Transformationsgleichungen zwischen den Lorentzschen Zeitkoordinaten τ_1 und τ_2. Die beiden Lorentzschen Systeme S_1 und S_2 bewegen sich gegeneinander längs der zeitlichen Achse τ mit konstanter Geschwindigkeit[1])

$$(15')_1 \qquad w_0 = \frac{v_0}{c^2}.$$

Die zeitliche Bewegung wird mittels der räumlichen Verschiebung $\xi = \xi_1 = \xi_2$

$$(15')_2 \qquad \xi = \frac{x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

gemessen. Die beiden Beobachter S_1 und S_2 messen also die Verschiebung ξ gleich groß. Die Verknüpfung des Raumes mit der Zeit tritt somit deutlich hervor.

3. Früher haben wir gefunden, daß die Systeme S_1 und S_2 mittels der Galileischen Transformationsgleichungen (9) und (10) gebunden sind, wo das Newtonsche Additionsgesetz der Geschwindigkeiten (8) gilt; die beiden Systeme S_1 und S_2 sind auch mittels der Lorentzschen Transformationsgleichungen gebunden, und aus (1) und (2) finden wir leicht:

---

1) Zu gleichem Resultate bin ich bereits im Jahre 1916 angelangt. Siehe a. a. O. I. Teil, S. 52 und 56.

$$(18)\quad \begin{cases} x_2 = \dfrac{x_1 + v\,\tau_1}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}, \\ y_2 = y_1, \quad z_2 = z_1, \\ \tau_2 = \dfrac{\tau_1 + \dfrac{v}{c^2}x_1}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}, \end{cases} \qquad (19)\quad \begin{cases} x_1 = \dfrac{x_2 - v\,\tau_2}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}, \\ y_1 = y_2, \quad z_1 = z_2, \\ \tau_1 = \dfrac{\tau_2 - \dfrac{v}{c^2}x_2}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}, \end{cases}$$

wo das Einsteinsche Additionsgesetz der Geschwindigkeiten gilt:

$$(20)\qquad v = \frac{2v}{1+\dfrac{v^2}{c^2}}.$$

Daraus geht klar hervor, daß wir die Galileischen und die Lorentzschen Transformationsgleichungen benutzen und die Zeit verschiedenartig darstellen können. Daraus können wir *nicht* den Schluß ziehen, daß der Gang einer Uhr von ihrer relativen Geschwindigkeit „abhängig" ist. Die Folgerungen, zu welchen uns die Relativitätstheorie von Einstein geführt hat, sind bloß eine Fiktion.

Zagreb (Jugoslavien), Mitte März 1922.

(Eingegangen 22. März 1922.)

5. *Über die selektive Absorption elektromagnetischer Wellen in Eisendrähten und über die magnetische Permeabilität des Eisens;* von *W. Kartschagin.*

Die Frage über die Abhängigkeit der magnetischen Permeabilität von der Periode des Wechselfeldes und die zugehörige Aufgabe über die Eigenschwingungen der Elementarmagnete wird nun von vielen Forschern berührt.[1]) Die Existenz der Eigenschwingungen im Bereiche der kleinen Wellenlängen scheint jetzt schon bewiesen zu sein; nun steht die Aufgabe bevor, die Existenz der Eigenschwingungen auch in anderen Bereichen der Wellenlängen zu prüfen und den Einfluß von verschiedenen Eisensorten zu untersuchen.

§ 1. Methode und Apparate.

In vorliegender Arbeit wurde die Methode der Messung des Absorptionskoeffizienten der Wellen an zwei parallelen Drähten gewählt. Der beobachtete Absorptionskoeffizient γ wurde mittels der Wellenenergiewerte ε_1 und ε_2 in zwei Punkten x_1 und x_2 an zwei parallelen Eisendrähten mittels der Formel[2]) berechnet:

$$\gamma = 2{,}3\,\frac{\lg_{10}\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}{x_2 - x_1}. \tag{1}$$

Die Drähte wurden in einem Korridor des Instituts angespannt; ihre Länge betrug ca. 63 m. Die vorderen Draht-

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. 928. 1913; W. Kaufmann, Physik. Zeitschr. 17. 552. 1916; R. Gans u. R. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. 209. 1921; B. Wwedensky, Ann. d. Phys. 66. 110. 1921; W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 65. 643; 66. 130. 1921; Physik. Zeitschr. 22. 511. 1921; R. Gans, Ann. d. Phys. 66. 429. 1921.

2) Über die Methode: W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. 105. 1919.

enden d (Fig. 1) wurden auf dem Glasstab S festgebunden, die entfernten in einem Punkte vereinigt und mit einem passenden Gewicht belastet. Die Energie wurde mittels der Entladungen von dem Kondensator Q (Fig. 1) durch die Drahtbogen BB_1

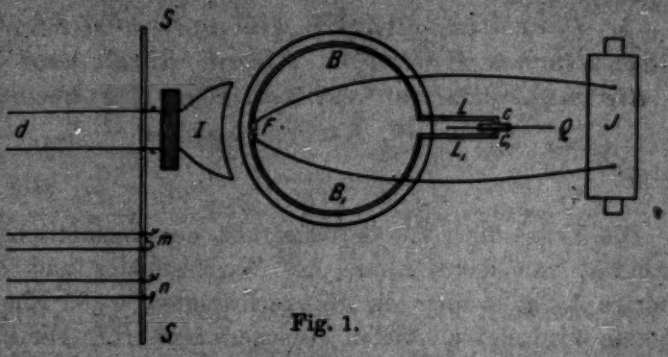


Fig. 1.

und den Funken F erregt. Die Kondensatoren bestanden aus mit Stanniol bekleideten Glasplatten (Oberfläche von 1,5 × 1,5 bis 17 × 23 cm). Die Drahtbögen (Durchmesser war in drei verschiedenen Vibratoren gleich 10, 12,5 und 13 cm) befanden sich in einem Glasgefäß mit Petroleum. Die Leitungen LL_1 wurden zur Bogenebene BFB_1 senkrecht befestigt. Die Ladung von den Kondensatoren wurde durch das Induktorium J verwirklicht, das mittels Gleichstrom von 3 bis 5 Amp. mit dem

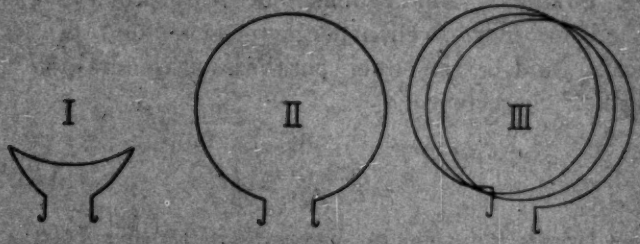


Fig. 2.

Unterbrecher „Rotax“ gespeist wurde. Die parallelen Drähte wurden mit dem Kondensatorkreise mittels der Drahtbögen *I*, *II* oder *III* (Fig. 2) verkoppelt. Die Wellenenergie wurde mit Hilfe des Thermoelements (Fig. 3) gemessen, das auf einem besonderen Draht D mittels einer endlosen Schnur S verschoben werden konnte; dd bezeichnet die zu untersuchenden

Drähte; die Verschiebung konnte an einem Maßstab abgelesen werden. Die Lötstelle *L* des Thermoelements bestand aus dünnen Drähten Platin–Konstantan von 0,05 mm bzw. 0,018 mm Durchmesser und Manganin–Konstantan von 0,018 mm Durch-

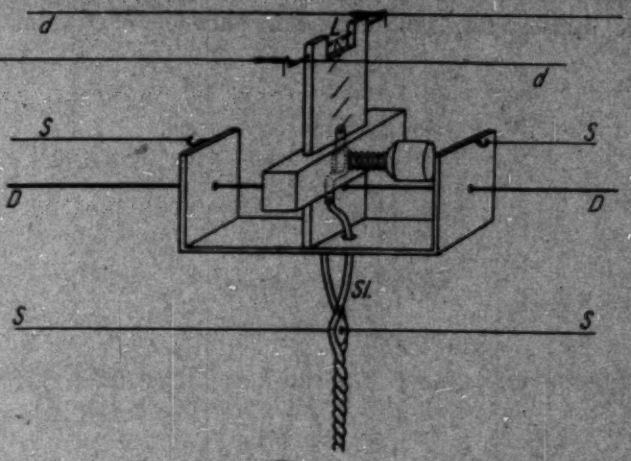


Fig. 3.

messer. Die Drahtlänge betrug 3 bis 5 mm. Das Thermoelement wurde mit dem Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometer mittels der Schnurleitung *Sl* von ca. 60 m Länge verbunden. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug $8 . 10^{-10}$ Amp./Skt. In dem Galvanometerkreise wurde ein Belastungswiderstand bis 32220 Ohm eingeschaltet. Zur Berechnung der Feldstärke, die der beobachteten Permeabilität entspricht, wurde die Potentialamplitude der Wellen nach der Länge der Funken ermittelt. Dabei legte man unmittelbar auf die parallelen Drähte die Stäbchen der Kugeln eines kleinen Funkenmikrometers auf (Kugeldurchmesser 5 mm).

§ 2. Vorversuche.

Zur Erzeugung reiner Wellen wurde die Länge der Koppelungsbogen (Fig. 2) stets viel kürzer ausgewählt, als die zu erhaltende Wellenlänge. Die Reinheit der Resonanzkurve ließ die Voraussetzung einer merkbaren Energie etwaiger Störwellen, deren Beimischung zu der Grundwelle man vermuten könnte, nicht zu: das regelmäßige Aussehen der Resonanz-

kurve (Fig. 4) überzeugt uns von der Abwesenheit im Messungsgebiet γ von Wellen der größeren als auch der kleineren Perioden, als diejenige der Grundwellen.

Die Nähe der zur Seite verschobenen ungebrauchten Drähte m und n (Fig. 1), deren Entfernung immer viel größer, als die Entfernung zwischen den parallelen Drähten selbst

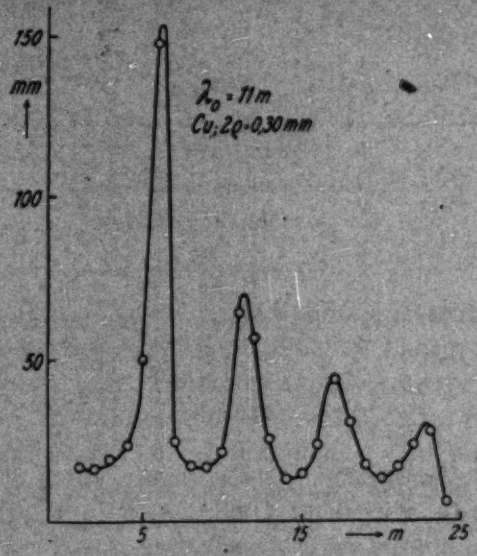


Fig. 4.

gemacht wurde, konnte nicht die Verteilung der Energie in den untersuchten Drähten beeinflussen, da das Thermoelement keine merklichen Spuren der Energie anzeigte, wenn die Wellen sich an den zur Seite verschobenen Drähten fortpflanzten und das Thermoelement die Drähte schloß, welche mit dem Vibrator induktiv nicht verbunden waren.[1])

Die Dimensionen der einzuhaltenden Kondensatoren Q, welche zum Erhalten der Wellen von einer bestimmten Länge nötig sind, wurden durch Vorversuche gefunden.

Die Wellenlänge wurde an den Kupferdrähten von 0,3 mm Durchmesser gemessen. Die aus dieser erhaltenen Werte λ kann man der Wellenlänge im Vakuum λ_0 gleich annehmen,

1) Über den Einfluß benachbarter Gegenstände vgl. z. B. W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. 120. 1919.

da die Differenz $\lambda_0 - \lambda = \eta\lambda$ sich als unmerklich klein erwies: für den Kupferdraht schwankt η von 0,001 bis 0,004 (Form. (4).

§ 3. Messungen und Resultate für Messingdraht.

Die Theorie läßt es zu, γ für irgendeine bestimmte Wellenlänge zu berechnen[1]):

$$\gamma = \frac{A \cdot p}{1 + \eta}, \tag{2}$$

wobei

$$p = \frac{0{,}724 \cdot r}{\lg_{10} \frac{a}{\varrho}} \cdot 10^{-4}, \tag{3}$$

$$\eta = 7{,}96 \cdot B \cdot \lambda_0 \cdot p \cdot 10^{-2}, \tag{4}$$

$$A = 0{,}997 \cdot x + 0{,}277, \tag{5}$$

$$B = 1{,}007 \cdot x - 0{,}040, \tag{6}$$

$$x = 97{,}2\sqrt{\frac{\mu}{\lambda_0 \cdot r}}. \tag{7}$$

r stellt den Widerstand in Ohm von 1 m des zu untersuchenden Drahtes dar.

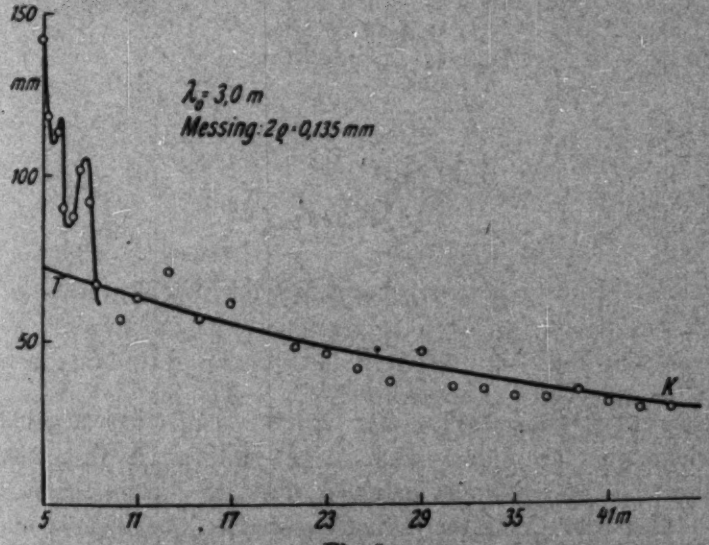


Fig. 5.

Für Messingdraht von dem Durchmesser 2ϱ von 0,135 mm, $r = 1{,}69$ Ohm/m und $\mu = 1$ bei dem Abstand der Drahtachsen voneinander $a = 3$ cm erhalten wir $\gamma = 0{,}000215$ für die Wellenlänge $\lambda_0 = 3$ m. Die entsprechende Kurve TK (Fig. 5)

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. 105. 1919.

gibt den theoretisch berechneten Abfall der Energie längs der Drähte für diese Wellen. Wir berechnen nach den Punkten dieser Figur in dem γ-Gebiet zwischen $x' = 17$ m und $x'' = 45$ m den Wert $\gamma = 0{,}000207$. Der Unterschied zwischen dem nach der Formel (2) berechneten und durch das Experiment gefundenen Wert von γ beträgt 3,7 Proz. und, wie dies weiter unten zu sehen sein wird, übertrifft der Unterschied die Beobachtungsfehler nicht. Die Beobachtungen in Messingdraht mit längeren Wellen wurden durch die nicht hinreichende Drahtlänge verhindert.

§ 4. Messungen und Resultate für Eisendrähte.

Nachdem die Wellenlänge in Kupferdraht gemessen war und man sich von ihrer Reinheit überzeugt hatte, wurden mit der betreffenden Wellenlänge Beobachtungen mit Eisendrähten

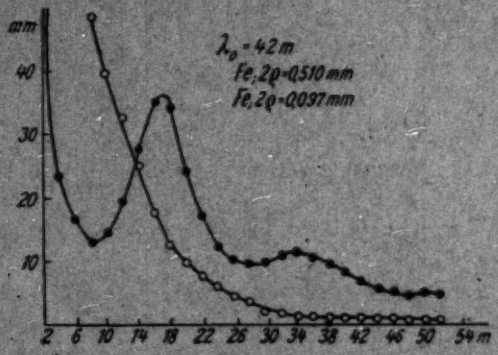


Fig. 6.

angestellt. Das Aussehen der Kurven bei einer gegebenen Wellenlänge für dünne und dicke Drähte ist verschieden. Während das Gebiet der Resonanz für den dicken Draht sich weit über den Vibrator hinaus erstreckt, besitzen wir für dünnen Draht sehr oft nur das Gebiet des regelmäßigen Abfalls der Energie (Fig. 6). Dieser Umstand gestattet nicht, die Länge einiger Wellen in dünnen Drähten und den Wert γ in dicken Drähten zu messen. Als Beispiel führe ich die Messungen von γ für Eisendrähte von 0,097 mm und 0,510 mm Durchmesser an (Tabelle I und II).

Tabelle I.

Fe; $2\varrho = 0{,}097$ mm; $a = 30$ mm; $\lambda_0 = 8{,}5$ m; $x_2 - x_1 = 2$ m.

x m.	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5
$K = \frac{e_1}{e_2}$	1,44	1,42	1,47	1,45	1,46	1,46	1,54	1,62	1,44

Mittlere $K = 1{,}48 \pm 0{,}02$; $\gamma = 0{,}00195 \pm 0{,}00015$.

Tabelle II.

Fe; $2\varrho = 0{,}51$ mm; $a = 30$ mm; $\lambda_0 = 8{,}5$ m; $x_2 - x_1 = 2$ m.

x m	42	43	44	45	46	47
$K = \frac{e_1}{e_2}$	1,17	1,16	1,14	1,13	1,11	1,13

Mittlere $K = 1{,}140 \pm 0{,}006$; $\gamma = 0{,}00065 \pm 0{,}00006$.

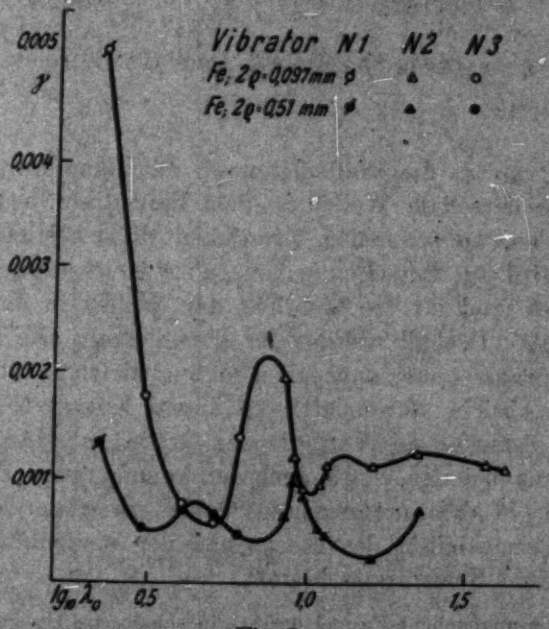


Fig. 7.

Die wahrscheinlichen Fehler bei der Bestimmung γ übertreffen nicht 10 Proz. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Größe γ von λ_0 ist in Fig. 7 gegeben. Die

Ordinaten stellen die Werte von γ, die Abszissen die Logarithmen λ_0 vor. Zur Erzeugung der Wellen wurden drei verschiedene Vibratoren (Fig. 1) von verschiedenen Dimensionen des Gefäßes und den Drahtbögen B benutzt. Die entsprechenden Punkte sind in der Fig. 7 besonders bezeichnet. Die Kurve γ zeigt in dem untersuchten Gebiet der Wellenlänge von 2,2 m bis 42 m eine scharf ausgedrückte selektive Absorption der Wellenenergie in Eisendrähten. Die Absorption für eine bestimmte Welle in dem dünnen Draht erweist sich manchmal kleiner, als die in dem dicken. Weiter unten ist eine Tabelle (III) angeführt, die alle erhaltenen Resultate zusammenfaßt.

Nach den Werten γ habe ich die scheinbare magnetische Permeabilität „μ“ mittels der Formel berechnet, die man leicht aus den Formeln (2) bis (7) erhalten kann[1]):

$$(8) \qquad {}^{„}\mu“ = \frac{\lambda_0}{r}\left[142{,}5\,(1+\eta)\,.\,\gamma\,.\,\lg_{10}\frac{a}{\varrho} - 0{,}0028\,.\,r\right]^2;$$

hier wird η aus dem Experiment nach der Formel:

$$\eta = \frac{\lambda_0}{\lambda} - 1$$

bestimmt, wo λ_0 die Wellenlänge in dem Kupferdraht und λ die Länge derselben Wellen in dem Eisendraht bedeutet. In jenen Fällen, wo η aus dem Experiment nicht bestimmt werden konnte, wird zur Berechnung von „μ“ η gleich 0 angenommen, und dieses fand für die Mehrheit der Wellen in dem dünnen Draht statt. Deshalb werden für diesen Draht alle Werte „μ“ in der Voraussetzung angegeben, daß η gleich 0 ist, d. h. sie sind mit Absicht vermindert. In diesen Kurven (Fig. 8) muß man die Tatsache des Verlaufs der Größe „μ“ durch Maxima und Minima betonen, sowie auch den komplizierten Zusammenhang, der in dem untersuchten Gebiet zwischen der magnetischen Permeabilität des Eisens und der Wellenlänge für die angewandten Feldstärken besteht.

1) Die angegebene Formel ergibt die scheinbare Permeabilität „μ“ des Drahtes, die in der Voraussetzung berechnet ist, daß die Magnetisierung keine Verzögerung im Verhältnis zu der Feldstärke zeigt; „μ“ enthält noch die magnetische Leitfähigkeit und erweist sich je nach der Wahl der Rechnungsmethode (nach η [mittels Gleich. (4)] oder nach γ) verschieden.

Die Feldstärke wurde an der Drahtoberfläche für mittlere Punkte jenes Gebietes von Drähten, für welches γ bestimmt war, in folgender Weise berechnet. Für die Stärke des durch den Strom i erzeugten magnetischen Feldes H haben wir:

$$H = \frac{2i}{R}. \tag{9}$$

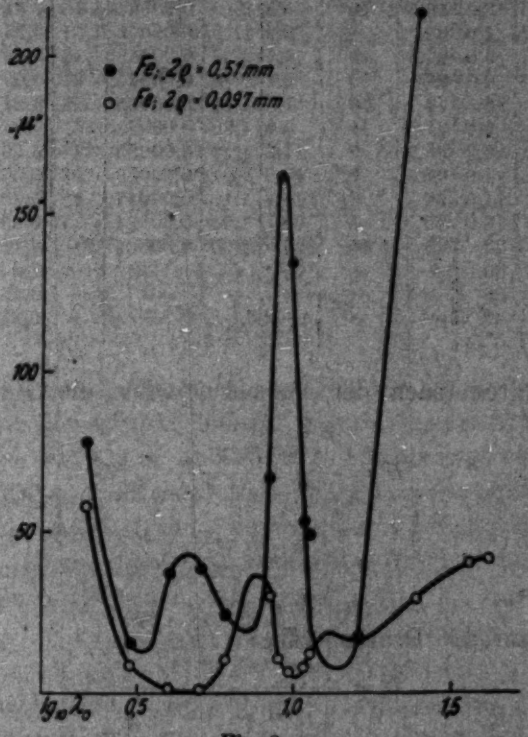


Fig. 8.

Die Stromstärke drückt sich in den el. st. Einh. C.G.S. aus:

$$i = \frac{C \cdot V \cdot c}{1 + \eta},$$

wo C die Kapazität der Einheitslänge der Paralleldrähte, c Lichtgeschwindigkeit und V Spannung zwischen den Paralleldrähten bedeuten. Für die Stromstärke in den el. magn. Einh. haben wir den Ausdruck:

$$i = \frac{C \cdot V}{300\,(1 + \eta)},$$

wobei V nun in Volt ausgedrückt ist.

Tabelle

Erregung			Eisendraht geglüht; $2\varrho = 0{,}51$ mm; $a = 30$ mm; $r = 0{,}50$ Ohm/m									
App.	Kopp.	λ_0	x	$x''-x'$	α	K	γ	„μ“	η	F	V_0	E
1	I	2,2	14	4	2,5	2,3	0,0013	77	0,07	$<0{,}01$	<1500	<
3	I	3,0	16,5	15	5,5	2,10	0,00051	15	0,06	$<0{,}01$	<1200	<1
3	I	4,0	35	8	3,2	1,15	0,00070	37	0,04	$<0{,}01$	<1100	<
3	I	5,0	27,5	11	4	2,00	0,00063	38	0,06	$<0{,}01$	<1000	<
3	I	6,0	27	15	3,1	2,00	0,00046	24	0,05	$<0{,}01$	<1000	<
2	I	8,5	44	10	7	1,14	0,00065	66	0,04	$<0{,}01$	< 900	<
2	I	9,0	21,5	15	3,8	4,20	0,00096	161	0,06	$<0{,}01$	< 800	<
2	I	9,5	38,5	9	11,2	1,19	0,00085	134	0,06	$<0{,}01$	< 800	<
2	I	11,0	41,5	9	15,9	1,04	0,00050	53	0,06	$<0{,}01$	< 800	<
2	I	11,5	34	8	18,8	1,10	0,00047	49	0,05	$<0{,}01$	< 800	<
2	I	16,0	44	8	22	1,05	0,00024	17	0,03	$<0{,}01$	< 700	<
2	III	22	45	10	627	2,00	0,00069	219	0,1	0,30	5200	
1	II	30	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	
2	III	36	—	—	—	—	—	—	0,16	—	—	
2	III	42	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—	

Wir erhalten nach der Formel (9) für die Feldstärke in Gauss

$$H = \frac{2 \cdot C \cdot V}{300 \cdot R \cdot (1+\eta)}; \tag{10}$$

nun ist [1])

$$C = \frac{1}{4 \lg \frac{a}{\varrho}},$$

deshalb auf der Drahtoberfläche ($R = \varrho$):

$$H = \frac{V}{2 \cdot 300 \cdot \varrho \cdot (1+\eta) \lg \frac{a}{\varrho}}. \tag{11}$$

Die Spannung zwischen den Paralleldrähten V wird mittels der Messung von Funkenlängen auf einer bestimmten Entfernung von dem Vibrator ermittelt. Die Werte der Spannung, entsprechend einer bestimmten Schlagweite bei schneller Elektrisierung der Funkenstrecke mit den durchgehenden Wellen, werden mittels einer speziellen Untersuchung von Frl. A. Leontiewa [2]) bestimmt. In der Tabelle III sind auf Grund ihrer Daten die Werte V_0 gegeben für die Spannungen zwischen den

1) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Äthers S. 496. 1912.
2) A. Leontiewa, Physik. Zeitschr. 23. 33. 1922.

III.

Eisendraht ungeglüht; $2\varrho = 0{,}097$ mm; $a = 30$ mm; $r = 14{,}7$ Ohm/m

x	$x''-x'$	α	K	γ	„μ“	η	F	V_0	H
3,7	1	0,4	2,00	0,0050	57	0,05	<0,01	<1500	<40
9,8	4,2	24	2,11	0,0018	9	0,07	<0,01	<1200	<29
19,5	15	2,7	3,08	0,00075	1,8	—	<0,01	<1100	<29
15	9	2,5	1,12	0,00057	1,13	—	<0,01	<1000	<35
8,5	5	2,7	2,00	0,0014	10	—	<0,01	<1000	<30
13,5	6	3,7	1,48	0,0019	30	0,14	<0,01	< 900	<15
13	14	3,5	5,5	0,0012	12	—	<0,01	< 800	<21
15	8	3,1	1,20	0,00091	6,5	—	<0,01	< 800	<22
20,5	6	4,3	1,97	0,00094	8	0,1	<0,01	< 800	<17
14	6	3,7	1,25	0,0011	12	—	<0,01	< 800	<20
28,5	5	2,7	1,25	0,0011	17	0,14	<0,01	< 700	< 8
38	6	17	2,09	0,0012	30	—	0,30	5200	29
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	6	175	1,97	0,0011	40	—	0,10	1750	15
39	6	70	1,90	0,0011	42	—	0,12	1850	17

Drähten auf der Entfernung von 1 m von dem Vibrator für die Mehrheit der Wellen, für die Entfernung von 2 m für eine Wellenlänge von 22 m und für die Entfernung von 6 m für Wellenlängen von 36 und 42 m. Die Funkenlängen für erstere waren kleiner als 0,01 mm, weshalb die Werte der Entladungsspannung als maximale zu betrachten sind. Aus den gegebenen Werten V_0 nach der Formel

$$V = V_0 \cdot e^{\frac{\gamma}{2}(x_1 - x_2)}$$

wird man leicht den in die Formel (11) eintretenden Spannungswert und darauf auch die Feldstärke in Gauss finden.

In der Tabelle III sind die Zahlwerte angegeben, nach welchen γ, „μ“ und H berechnet werden; dabei bedeutet App. die Nummer des Vibrators, Kopp. die Art der Koppelung (Fig. 2), $x = \frac{x' + x''}{2}$ den Mittelpunkt des Gebietes, auf welchen γ gemessen wird; α die Galvanometerausschläge in Skalenteilen für den Zusatzwiderstand des Galvanometerkreises gleich 0 umgerechnet; K mittlere Werte des Verhältnisses der Energie in den Punkten x' und x'', zwischen welchen γ bestimmt wird; F bezeichnet die Funkenlänge in mm, V_0 Spannung in Volt, H die höchste Grenze der Feldstärken in Gauss.

§ 5. Zusammenfassung.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Es wurde der Absorptionskoeffizient γ für die Wellen von 2 bis 42 m Länge bestimmt. Für den Messingdraht hat sich das beobachtete γ dem laut der theoretischen Formel (2) berechneten gleich erwiesen.

2. Es wurde für das untersuchte Wellengebiet eine selektive Absorption der Wellenenergie in Eisendrähten gefunden.

3. Es wurde die Größenordnung der magnetischen Feldstärken H der fortpflanzenden Wellen an der Drahtoberfläche bestimmt.

4. Nach den Werten der Absorptionskoeffizienten wurde die scheinbare magnetische Permeabilität „μ“ des Eisens berechnet. Dabei schwanken die Werte der magnetischen Permeabilität von 1,13 bis 219 und sind für verschiedene Drahtdurchmesser verschieden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. W. Arkadiew für die Anregung und Leitung der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Der wissenschaftlich-technischen Abteilung des Obersten Volkswirtschaftsrates, dem Institut für Holzindustrie und dem Institut der wissenschaftlichen Methodologie drücke ich meine Erkenntlichkeit für die materielle Beihilfe aus.

Moskau, Physik. Institut der Universität, August 1921.

(Eingegangen 19. Januar 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1922. № 5—8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 67.

1. *Das Refraktionsvermögen von Flüssigkeiten; von C. Dieterici.*

§ 1. Als Refraktionsvermögen einer Substanz bezeichnet man einen der Ausdrücke

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{oder} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d},$$

worin n den Brechungsexponenten, d die Dichte der Substanz bedeutet. Der erste Ausdruck wird in Deutschland als der Beer-Landoltsche bezeichnet, in der französischen Literatur als der Gladstone-Dalesche. Der zweite Ausdruck, der Lorenz-Lorentzsche, wird in neuerer Zeit nach der Begründung, die Nernst in seinem Lehrbuch gibt, bevorzugt. Man glaubt, daß jeder Gewichtseinheit einer Substanz ein bestimmtes, nur von der Natur der Substanz abhängiges spezifisches Refraktionsvermögen zuzuschreiben ist, daß das spezifische Refraktionsvermögen einer Verbindung gleich der Summe der Atomrefraktionen ist, und hat diese Auffassung verfolgt zum Studium chemischer Konstitutionsfragen, obgleich die kritische Verarbeitung des vorliegenden Beobachtungsmaterials, welche Rudorff[1]) gibt, die schon von W. Ostwald geäußerten Bedenken bestätigt, „daß es vielleicht eine ‚Refraktionskonstante' in aller Strenge gar nicht gibt und daß ein Suchen nach einer solchen gegenstandslos war".

Die Frage, welcher der beiden Ausdrücke für das spezifische Refraktionsvermögen, oder bezogen auf die Mole für die Molekularrefraktion, als eine Materialkonstante angesehen werden kann, ist nicht entschieden. Cheneveau[2]) kommt in seiner umfangreichen Arbeit zu dem Schluß, daß beide Ausdrücke Materialkonstanten berechnen lassen, welche gleich gut sich den Beobachtungen anschließen.

1) G. Rudorff, Jahrb. d. Radioakt. 7. S. 88—123. 1910; auch eine vollständige Literaturübersicht enthaltend, auf die verwiesen sei.

2) C. Cheneveau, Ann. phys. et chim. [8] 12. S. 145—229, 289—393. 1907.

Inzwischen ist durch das Eintauchrefraktometer von Zeiß und durch das Tabellenwerk von B. Wagner zu diesem Appárat ein außerordentlich reiches Beobachtungsmaterial für die Brechungsexponenten von Flüssigkeiten, Mischungen und Lösungen gegeben, so daß es jetzt möglich ist, den von Ostwald bezweifelten Begriff des Refraktionsvermögens schärfer zu fassen, zu entscheiden, welcher Ausdruck den Beobachtungen entspricht und einen Einblick in die Konstitution von Mischungen, Lösungen und Verbindungen zu gewinnen.

§ 2. Bei meinen Berechnungen habe ich das aus der Mitschwingungstheorie nach Helmholtz und Drude sich ergebende Bild verfolgt, welches auch bei Cheneveau auftritt, aber in anderer Weise durchgeführt ist.

Tritt ein Lichtstrahl aus dem Vakuum in ein homogenes ponderables Medium ein, dessen Molekeln wir uns als Resonatoren vorstellen, so wird die vom Äther getragene elektromagnetische Schwingung in den Resonatoren Eigenschwingungen hervorrufen, die rückwirkend wieder die im Äther ablaufende Schwingung nach dem Lenzschen Fundamentalgesetz hemmen. Die Lichtgeschwindigkeit v im ponderablen Medium ist also notwendig kleiner, als die im freien Äther v_0 und man wird die Hypothese aufstellen dürfen, daß die Geschwindigkeitsverminderung $v_0 - v$ proportional ist der Zahl der Kollisionen, welche der Lichtstrahl in der Zeiteinheit in dem ponderablen Medium erleidet, wobei als Kollisionen nicht mechanische Zusammenstöße, sondern die Kuppelungen der primären Lichtbewegung mit den induzierten Schwingungen der Resonatoren aufgefaßt werden. Die Zahl dieser Kuppelungen muß aber um so größer sein, je größer die Zahl Z der Molekeln in der Raumeinheit ist, also der Dichte proportional sein und um so größer je länger der in der Zeiteinheit im ponderablen Medium zurückgelegte Lichtweg ist, d. h. proportional der Geschwindigkeit v im ponderablen Medium, also folgt der Ansatz:

$$v_0 - v = \alpha Z v$$

oder

$$\frac{v_0 - v}{v} = n - 1 = \alpha Z, \tag{1}$$

worin n der auf das Vakuum reduzierte Brechungsexponent ist. Nun ist aber die Molenzahl Z in der Raumeinheit gegeben durch

$$d = M \cdot Z,$$

worin M das Molekulargewicht, d die Dichte bedeutet, also folgt:

$$M\frac{n-1}{d} = \alpha,$$

das Landoltsche „Refraktionsvermögen". Da aber $1/d$ das Volumen der Masseneinheit, also $M/d = \varphi$ das scheinbare Molekularvolumen ist, bezeichnet man besser, um die Benennung dieser Größe nach ihren Dimensionen hervortreten zu lassen,

$$M\frac{n-1}{d} = (n-1)\varphi = \alpha, \tag{2}$$

als das molekulare Refraktionsvolumen, welches aus dem mechanischen scheinbaren Molekularvolumen durch Multiplikation mit $(n-1)$ folgt. Ich werde fortan statt des bisher gebrauchten Ausdruckes des „Refraktionsvermögens" den Ausdruck Refraktionsvolumen anwenden. Man kann auch nach Gleichung (1) α definieren als diejenige Änderung von $(n-1)$, welche auftritt, wenn eine Mole der ponderablen Substanz sich in der Raumeinheit befindet. Nach den Vorstellungen der Theorie wird man erwarten müssen, daß das Refraktionsvolumen α abhängt erstens von dem Maß der Resonanz zwischen der Schwingungsdauer des einfallenden Lichtstrahles und den Eigenschwingungen der Resonatoren, zweitens auch von der Dichte, denn es ist anzunehmen, daß, wenn die Resonatoren eng aneinander liegen, sie sich gegenseitig beeinflussen, endlich ist drittens möglich, daß auch die Temperatur durch die molekulare Wärmebewegung der Resonatoren das Mitschwingen beeinflußt.

Ist für eine homogene Substanz n, d und M gegeben, so kann das Refraktionsvolumen ohne weiteres berechnet werden; für die Mischung oder Lösung zweier Stoffe ist

$$n - 1 = \alpha Z_1 + \beta \cdot Z_2 \tag{3}$$

zu setzen, wo α und β die Refraktionsvolumina der Komponenten, Z_1 und Z_2 die Molenzahlen in der Raumeinheit der Mischung sind, vorausgesetzt, daß die Resonatoren sich nicht untereinander beeinflussen.

Bei Annahme des Lorentz-Lorenzschen Ausdrucks würde auf der linken Seite der Gleichung (3)

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = (n-1)\frac{n+1}{n^2+2}$$

zu setzen sein.

§ 3. Zwei fundamentale Fragen treten bei Anwendung der Gleichung (3) auf:

Erstens finden sich die Refraktionsvolumina α und β bei Mischungen oder Lösungen, also innerhalb der Flüssigkeitsdichten konstant, unabhängig von der Konzentration.

Zweitens ist der Beer-Landoltsche oder der Lorentz-Lorenzsche Ausdruck mit den Beobachtungen verträglich.

Die erste Frage kann in einzelnen Fällen entschieden werden, unabhängig von der zweiten. Denn in den Wagnerschen Tabellen sind die Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol mit Wasser untersucht. Beide Mischungen zeigen ein Maximum des Brechungsexponenten bei einer bestimmten Konzentration, also gleiche Brechungsexponenten für je eine geringere und eine größere Konzentration.

Folglich muß für solche Doppelmischungen

$$\alpha W_1 + \beta \cdot A_1 = \alpha W_2 + \beta A_2 \tag{4}$$

oder

$$\gamma = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{W_1 - W_2}{A_2 - A_1} \tag{4a}$$

sein, worin W und A die in der Raumeinheit enthaltenen Molenzahlen Wassers bzw. Alkohols bedeutet.

Findet sich die Zahl γ, welche bezeichnet, wieviel Wassermolekeln einer Alkoholmolekel optisch äquivalent sind, bei allen Mischungen konstant und gleich der Zahl, die sich aus den reinen Komponenten ergibt, so ist damit erwiesen, daß man — wenigstens innerhalb der hier vorkommenden Dichtegrenzen — α und β als konstant ansehen kann.

Es zeigt sich Konstanz von γ; und also kann man dann prüfen, ob

$$\alpha(W_1 + \gamma A_1) = \alpha(W_2 + \gamma A_2)$$

gleich $n - 1$ oder $n^2 - 1/n^2 + 2$ zu setzen ist und damit die zweite Frage entscheiden.

In der folgenden Tabelle 1 sind in leicht verständlicher Bezeichnung für die reinen Komponenten die molekularen Refraktionsvolumina nach Gleichung (2) für Na-Licht berechnet. In Tabelle 2 und 3 sind für Gemische gleicher Brechungsexponenten zunächst nach Wagners Tabellen die Gewichtsmengen Alkohol in 100 ccm Lösung angegeben, damit unter A_1, W_1 und A_2, W_2 die Molenzahlen in 100 ccm unter Be-

nutzung der Tabellen[1]) für die spezifischen Gewichte aufgeführt und nach (4a) die Äquivalentzahl γ berechnet. Mit dem Mittelwert von γ ist dann

$$Z = W_1 + \gamma A_1 = W_2 + \gamma A_2$$

berechnet und $n - 1/Z$[2]) ermittelt.

Tabelle 1.

$t = 17{,}5°$ C.

	$s_4^{17,5}$	M	$W \frac{\text{Mole}}{100\,\text{ccm}}$	$n-1$	$\alpha = \frac{n-1}{W} \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$	$\gamma = \frac{\alpha_A}{\alpha_W}$
Wasser . . .	0,99871	18,02	5,5422	0,33259	6,0191	—
Methylalkohol	0,7958	32,04	2,4838	0,33012	13,291	2,2081
„	0,79348	32,04	2,4765	0,33012	13,335	2,2154
Äthylalkohol .	0,7936	46,06	1,7230	0,36269	21,050	3,4970
„	0,79118	46,06	1,7177	0,36269	21,115	3,5080

Tabelle 2.

Methylalkohol/Wasser. $t = 17{,}5°$ C.

gr Alk. in 100 ccm		A_1	W_1	A_2	W_2	$\gamma = \frac{W_1 - W_2}{A_2 - A_1}$	$Z = W + \gamma A$	$n-1$	$\alpha = \frac{n-1}{Z} \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
1	2								
0	75,9	0,0000	5,5422	2,3689	0,2954	2,2149	5,5422	0,33359	6,019
3,7	75,0	0,1155	5,2988	2,3408	0,3707	2,2146	5,5584	0,33436	6,019
6,7	74,05	0,2091	5,1043	2,3112	0,4489	2,2146	5,5681	0,33513	6,019
9,5	73,05	0,2965	4,9195	2,2800	0,5300	2,2130	5,5784	0,33590	6,021
12,2	72,00	0,3808	4,7520	2,2472	0,6149	2,2166	5,5942	0,33667	6,018
14,75	70,75	0,4604	4,5882	2,2082	0,7137	2,2168	5,6067	0,33744	6,019
17,10	69,40	0,5337	4,4379	2,1660	0,8230	2,2146	5,6206	0,33820	6,017
19,55	67,90	0,6102	4,2819	2,1192	0,9390	2,2153	5,6336	0,33897	6,017
22,15	66,30	0,6913	4,1149	2,0693	1,0627	2,2149	5,6465	0,33973	6,017
24,95	64,50	0,7787	3,9345	2,0131	1,1992	2,2159	5,6590	0,34049	6,017
27,95	62,40	0,8723	3,7409	1,9476	1,3574	2,2166	5,6725	0,34125	6,016
31,25	59,70	0,9753	3,5327	1,8633	1,5649	2,2159	5,6928	0,34201	6,008
35,30	56,05	1,1017	3,2581	1,7494	1,8241	2,2140	5,6990	0,34276	6,014
38,25	53,75	1,1938	3,0610	1,6776	1,9895	2,2148	5,7056	0,34314	6.014
42,25	49,80	1,3187	2,7900	1,5543	2,2680	2,2156	5,7111	0,34352	6,015

Mittel 2,2152

1) Landolt-Börnsteinsche Tabellen und Tables annuelles de constantes. Vol. IV. Paris 1921.

2) Alle Brechungsexponenten sind durch Multiplikation mit 1 000 294 auf das Vakuum reduziert.

Tabelle 3.

Äthylalkohol/Wasser. $t = 17{,}5°$ C.

gr Alk. in 100 ccm		A_1	W_1	A_2	W_2	$\gamma = \frac{W_1 - W_2}{A_2 - A_1}$	$Z = W + \gamma A$	$n - 1$	$\varkappa = \frac{n-1}{Z}$ ccm Mole
1	2								
47,76	79,05	1,0369	2,4012	1,7162	0,0088	3,5218	6,0567	0,36292	5,992
48,94	78,58	1,0625	2,3169	1,7060	0,0503	3,5223	6,0625	0,36327	5,992
50,20	78,12	1,0899	2,2264	1,6961	0,0909	3,5227	6,0667	0,36363	5,994
51,57	77,57	1,1196	2,1310	1,6841	0,1394	3,5281	6,0757	0,36399	5,991
53,00	77,00	1,1507	2,0250	1,6717	0,1898	3,5225	6,0814	0,36434	5,991
54,58	76,23	1,1850	1,9107	1,6550	0,2547	3,5234	6,0876	0,36469	5,991
56,36	75,36	1,2236	1,7808	1,6361	0,3263	3,5249	6,0932	0,36504	5,991
58,33	74,29	1,2664	1,6360	1,6129	0,4156	3,5221	6,1000	0,36540	5,990
60,75	72,91	1,3189	1,4584	1,5829	0,5266	3,5295	6,1064	0,36575	5,990
64,00	70,83	1,3895	1,2148	1,5378	0,6915	3,5286	6,1119	0,36610	5,990
						Mittel 3,5246			

Aus diesen Tabellen ergibt sich:

1. In dem ganzen Bereich der Doppellösungen ergibt sich die Äquivalentzahl γ mit erstaunlicher Genauigkeit konstant; bei Methylalkohol ist die aus den Mischungen gewonnene Äquivalentzahl $\gamma = 2{,}215$ identisch mit der aus den reinen Substanzen nach Tabelle 1 ermittelten, soweit es die Unsicherheit des spezifischen Gewichtes des absolut wasserfreien Alkohols zu beurteilen erlaubt. Bei Äthylalkohol ergibt sich aus den Mischungen auch mit verblüffender Genauigkeit Konstanz der Äquivalentzahl $\gamma = 3{,}525 \pm 0{,}004$, aber diese Äquivalentzahl ist etwa um 0,5 Proz. höher als die nach Tabelle 1 aus den reinen Komponenten erschlossene. Diese konstante Differenz scheint rein experimentelle Ursache zu haben, die einmal in der Unsicherheit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten für wirklich wasserfreien Alkohol liegt, zweitens aber auch darin, daß der kurze Ast der Kurve, welche bei Wagner den Brechungsexponenten als Funktion der Volumenkonzentration darstellt, zwischen dem Maximum bei 71 Volumenprozent und konzentriertem Alkohol 79,5 Volumprozente etwas zu steil gezogen ist, und deshalb die Differenzen etwas zu hohe Werte für γ geben.

2. Die unter Einführung der gewonnenen Äquivalentzahlen nach Beer-Landolt berechneten Werte von α, dem molekularen Refraktionsvolumen des Wassers, sind bei Methylalkohol völlig konstant und identisch mit dem für reines Wasser ermittelten. Bei Äthylalkohol sind sie unter sich auch konstant, aber wegen der soeben angeführten Interpolationsungenauigkeit um 0,3 Proz. niedriger.

3. Der Lorenz-Lorentzsche Ausdruck würde eine kontinuierliche Abnahme um etwa 0,5 Proz. ergeben. Ich schließe daher, daß der Beer-Landoltsche wenigstens innerhalb der Dichteänderungen, die bei diesen Flüssigkeiten auftreten, eine völlig genügende Darstellung der Beobachtungen gibt, und daß in

$$n - 1 = \alpha W + \beta \cdot A$$

α und β in diesen Grenzen als konstant angesehen werden können.

Dieser Schluß wird sofort bestätigt durch die Anwendung der Gleichung auf Aceton-Wasser und Glycerin-Wasser-Gemische. In allen nachfolgenden Tabellen ist unter p der Gewichtsprozentgehalt an gelöstem Stoff A bzw. S in 100 g Lösung angegeben und daneben das spezifische Gewicht. Die Molekelzahlen in 100 ccm Lösung sind hieraus durch

$$A = \frac{p\,s}{M_a}, \qquad W = \frac{(100 - p)\,s}{M_w}$$

berechnet. α ist nach dem für reines Wasser sich ergebenden Wert angenommen, und unter Angabe von $(n - 1)$ für Na-Licht ist geprüft, ob β sich konstant ergibt. β ist in Kubikzentimeter per Mole angegeben, während A und W die Molenzahlen in 100 ccm sind (vgl. Tabelle 4 und 5).

Sowohl für Aceton, wie für Glycerin ergeben sich überraschend konstante Werte für das molekulare Refraktionsvolumen β. Aceton zeigt ebenso wie die Alkohole ein Maximum des Brechungsexponenten; der aus den Mischungen berechnete β-Wert stimmt vollkommen mit dem für reines Aceton sich ergebenden überein.

Für wasserfreies Glycerin fehlen Daten.

Die Einführung des Lorenz-Lorentzschen Ausdruckes würde bei den hier vorkommenden Änderungen des Brechungs-

Tabelle 4.

Aceton-Wasser-Gemische nach Drude.[1]) $t = 16°$ C. $M_A = 58{,}05$. $\alpha = 6{,}023 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$.

p	s	W	A	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta = \frac{\Delta}{A} \cdot 100 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,9990	5,5437	0,0000	0,3339	0,3339	0,0000	—
25	0,967	4,0267	0,4164	0,3517	0,2425	0,1092	26,22
50	0,924	2,5638	0,7959	0,3641	0,1544	0,2097	26,35
66,9	0,888	1,6311	1.0234	0,3675	0,0982	0,2693	26,31
89,9	0,827	0,4635	1,2807	0,3648	0,0279	0,3369	26,31
100	0,796	—	1,3712	0,3610	—	0,3610	26,33
						Mittel	26,31

Tabelle 5.

Glycerin-Wasser-Gemische nach Wagners Tabellen. $t = 17{,}5°$ C. $M_A = 92{,}07$. s nach L. und B. Tabellen. $\alpha = 6{,}019 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$.

p	s	W	A	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta = \frac{\Delta}{A} \cdot 100 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,99871	5,5422	0,0000	0,33359	0,33359	0,00000	—
2	1,00343	5,4571	0,0218	0,33594	0,32846	0,00748	34,31
4	1,00822	5,3712	0,0438	0,33833	0,32329	0,01504	34,34
6	1,01305	5,2845	0,0660	0,34078	0,31813	0,02265	34,32
8	1,01790	5,1969	0,0885	0,34320	0,31280	0,03040	34,37
10	1,02275	5,1077	0,1108	0,34564	0,30743	0,03821	34,47
12	1,02775	5,0190	0,1339	0,34812	0,30209	0,04603	34,37
14	1,03271	4,9286	0,1570	0,35063	0,29665	0,05398	34,38
16	1,03771	4,8373	0,1803	0,35313	0,29116	0,06197	34,37
18	1,04275	4,7450	0.2039	0,35564	0,28500	0,07004	34,36
20	1,04783	4,6518	0,2276	0,35817	0,27999	0,07818	34,34
25	1,0600	4,4118	0,2878	0,36461	0,26555	0,09906	34,42
						Mittel	34,37

exponenten eine kontinuierliche Abnahme der β-Werte mit wachsender Konzentration um 1 Proz. nach sich ziehen. Dasselbe zeigt sich auch bei allen weiteren Lösungen und deshalb

1) Landolt-Börnsteinsche Tabellen.

halte ich die zweite Frage für entschieden zugunsten des Beer-Landoltschen Ausdruckes.

§ 4. Gegen die Anwendung der Gleichung (5)

$$n - 1 = \alpha W + \beta \cdot S$$

auf Lösungen von Säuren, Salzen und sonstigen löslichen Körpern in Wasser hatte ich Bedenken; denn die oft beträchtlichen Wärmetönungen, welche bei den Lösungen auftreten, legen die Vermutung nahe, daß durch Hydratbildungen oder Dissoziation molekulare Veränderungen der gelösten Substanz auftreten, und daß man daher nicht die einfache Vorstellung festhalten könne, welche aus den Mischungen der chemisch inaktiven Alkohole mit Wasser folgt, daß die einzelnen Molekularresonatoren sich ohne gegenseitige Störung vermengen. Ich erwartete, daß sich die Konstante β, das molekulare Refraktionsvolumen, oder im elektrischen Bilde die Resonanzkonstante der Raumeinheit des gelösten Stoffes sich mit der Konzentration ändern würde. Diese Erwartung bestätigte sich nicht, vielmehr ergibt sich bei allen gelösten Stoffen Konstanz von β bei allen Konzentrationen.[1])

Es ist nicht möglich, für alle Lösungen die Berechnung in einzelnen Tabellen wiederzugeben; ich wähle nur drei möglichst verschiedenartige Stoffe, die Lösungen von $H_2SO_4 \cdot NaOH$ und NH_3 in Wasser aus und vereinige in einer letzten Tabelle das gesamte Beobachtungsmaterial, soweit ich es verfolgt habe (vgl. Tabelle 6—9).

Zu der in den Tabellen ausgeführten Berechnung sind einige Bemerkungen hinzuzufügen und eine wichtige Folgerung zu ziehen:

---

1) Hr. Hallwachs hat (Ann. d. Phys. 53. S. 1—14. 1894) dieselbe Gleichung auf verdünnte Salzlösungen angewendet und ist zu dem gleichen Schluß wie hier gekommen, daß die Änderungen des Brechungsvermögens sich fast vollständig durch Dichteänderungen erklären. Damals stand das reiche, durch das Eintauchrefraktometer gewonnene Beobachtungsmaterial nicht zur Verfügung. Auch Hr. Cheneveau benutzt dieselbe Gleichung, versteht aber unter W und S die Gewichte der Komponenten. Er rechnet also nach Gewichtskonzentration, nicht nach Volumenkonzentration und kommt daher zu ganz anderen Ergebnissen.

Tabelle 6.

H_2SO_4-Lösungen nach Wagner. $t = 17{,}5°$ C. $M = 98{,}08$.

$$\alpha = 6{,}019 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}.$$

p	s	W	S	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,99871	5,5422	0,0000	0,33359	0,33359	0,00000	—
5	1,0324	5,4427	0,0526	0,33969	0,32760	0,01209	22,98
10	1,0671	5,3296	0,1088	0,34575	0,32079	0,02496	22,94
15	1,1032	5,2038	0,1687	0,35198	0,31322	0,03876	22,98
20	1,1409	5,0650	0,2326	0,35833	0,30486	0,05347	22,99
25	1,1800	4,9112	0,3008	0,36469	0,29561	0,06908	22,97
						Mittel	22,97

nach Hess, L. u. B. Tabellen IV S. 1044. $t = 15°$ C. $\alpha = 6{,}0244 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$

p	s	W	S	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,99913	5,5446	0,0000	0,33403	0,33403	0,00000	—
19,981	1,13814	5,0540	0,2819	0,35821	0,30447	0,05377	23,19
39,757	1,29359	4,3246	0,5244	0,38209	0,26053	0,12156	23,18
59,98	1,48032	3,2875	0,9053	0,40693	0,19805	0,20888	23,07
90,096	1,69550	1,8727	1,3846	0,43123	0,11282	0,31841	23,00
100	1,84167	—	1,8778	0,42812	—	0,42812	22,80
						Mittel	23,05

Tabelle 7.

NaOH-Lösungen nach Wagner. $t = 17{,}5°$ C. $M = 40{,}06$.

$$\alpha = 6{,}0191 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}.$$

p	s	W	S	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,99871	5,5422	0,0000	0,33359	0,33359	0,00000	—
2	1,02139	5,5547	0,0510	0,33923	0,33435	0,00488	9,57
4	1,04364	5,5600	0,1042	0,34471	0,33467	0,01004	9,63
6	1,06577	5,5595	0,1596	0,35008	0,33464	0,01544	9,69
8	1,08789	5,5531	0,2172	0,35529	0,33425	0,02104	9,69
10	1,10999	5,5438	0,2771	0,36039	0,33370	0,02669	9,63
12	1,13211	5,5286	0,3391	0,36540	0,33278	0,03262	9,62
						Mittel	9,64

Tabelle 8.

Ammoniaklösungen nach Wagner. $t = 17{,}5°$ C. $M = 17{,}04$.

$$\alpha = 6{,}0191 \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}.$$

p	s	W	S	$n-1$	$\frac{\alpha W}{100}$	Δ	$\beta \frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
0	0,99871	5,5422	0,0000	0,33359	0,33359	0,00000	—
2,31	0,9895	5,3641	0,1342	0,33468	0,32287	0,01181	8,80
4,80	0,9794	5,1743	0,2759	0,33602	0,31145	0,02457	8,91
7,31	0,9693	4,9856	0,4158	0,33733	0,30009	0,03724	8,95
9,91	0,9591	4,7947	0,5578	0,33875	0,28860	0,05015	8,99
12,74	0,9490	4,5955	0,7095	0,34027	0,27661	0,06366	8,97
15,63	0,9390	4,3962	0,8615	0,34201	0,26461	0,07740	8,98
18,64	0,9290	4,1942	1,0164	0,34389	0,25245	0,09144	9,00
21,75	0,9189	3,9895	1,1731	0,34570	0,24013	0,10557	9,00
24,99	0,9088	3,7830	1,3327	0,34772	0,22770	0,12002	9,00
28,33	0,8986	3,5738	1,4941	0,34982	0,21511	0,13471	9,02

Mittel 8,98

Tabelle 9.

$t = 17{,}5°$ C.

Substanz	M	Refraktionsvol. $\frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$	Substanz	M	Refraktionsvol. $\frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$
Wasser . . .	18,02	6,019	Natriumhydroxyd	40,06	9,64
Methylalkohol .	32,04	13,34	Kaliumhydroxyd	56,16	12,58
Äthylalkohol .	46,06	21,15	Natriumchlorid .	58,50	15,86
Aceton . . .	58,05	26,31	Kaliumchlorid .	74,60	19,15
Glycerin . . .	92,07	34,37	Natriumsulfat .	142,16	26,33
Schwefelsäure .	98,08	23,00	Zinksulfat . . .	161,46	27,49
Salzsäure . .	36,46	14,37	Nickelsulfat . .	154,76	28,88
Salpetersäure .	63,05	17,37	Kupfersulfat . .	159,66	28,03
Ammoniak . .	17,04	8,98	Rohrzucker . .	342,18	119,15

Die Schwefelsäurelösungen, bei denen ich wegen der starken Mischwärmen am wenigsten Konstanz der Refraktionsvolumina erwartet hatte, zeigen solche in hohem Maße. Die erste nach Wagner gegebene Tabelle umfaßt den Meßbereich des Eintauchrefraktometers, die zweite nach Hess berechnete geht bis zur konzentrierten Schwefelsäure. Das Refraktionsvolumen der Schwefelsäure findet sich in Lösung gleich dem der reinen Säure. Die Lösungen zeigen ebenso wie die Alkohollösungen

ein Maximum des Brechungsexponenten bei etwa 90 Proz. Le Blancs[1]) Beobachtungen geben völlig gleiche Werte.

Die Natriumhydroxydlösungen sind dadurch ausgezeichnet, daß eine so starke Volumenverringerung eintritt, daß fast im ganzen Konzentrationsgebiet mehr Wassermolekeln sich in der Raumeinheit der Lösung befinden als im reinen Wasser. Trotzdem ergibt sich bei der hier durchgeführten Berechnung ein völlig konstantes Refraktionsvolumen von NaOH.

Bei den Ammoniaklösungen hingegen werden mit zunehmenden Gehalt an absorbiertem Gas die Zahlen der Wassermolekeln in der Raumeinheit kleiner, das absorbierte Gas schafft sich Platz in der Lösung und drängt W-Molekeln heraus. Aber trotzdem ergibt sich auch hier konstantes Refraktionsvermögen. Die übrigen in Tabelle 9 aufgeführten Zahlen sind Mittelwerte aus ähnlichen für jeden Stoff berechneten Tabellen, die Konstanz der β-Werte ist überall ausgezeichnet, so daß man für die aufgeführten Mittelwerte kaum 1 Proz. Unsicherheit zulassen darf. Die Tabelle zeigt, daß Wasser das kleinste Refraktionsvolumen hat, dem dann NH_3 und NaOH folgen. Natriumchlorid und Kaliumchlorid zeigen im Lösungszustand das Refraktionsvolumen 15,86 bzw. 19,15 $\frac{\text{ccm}}{\text{Mole}}$; für festes NaCl (Steinsalz) ergibt sich nach Paschen $n = 1{,}54431$, $s = 2{,}163$, woraus sich

$$M \cdot \frac{n-1}{d} = 14{,}72 \text{ ccm per Mole}$$

ergibt und ebenso für KCl (Sylvin) mit $n = 1{,}49034$, $s = 1{,}985$

$$M \cdot \frac{n-1}{d} = 18{,}43 \text{ ccm per Mole.}$$

In beiden Fällen ergibt sich ein etwas kleineres Refraktionsvolumen für den festen Zustand als im Dichtezustand der Lösungen, was darauf hinweist, daß, wenn auch innerhalb der Dichten der Lösungen die Refraktionsvolumina als konstant angesehen werden können, sie es doch nicht in allen Dichtezuständen sind. Die Sulfate von Zn, Cu, Ni sind berechnet um festzustellen, ob die farbigen Ni- und Cu-Lösungen be-

1) Le Blanc nach L. u. B. Tabellen.

sonders große Refraktionsvolumina ergeben; das ist nicht der Fall. Alle drei Lösungen sind ausgezeichnet durch starke Volumenverminderung der Lösungen ähnlich wie NaOH.

Der enorm hohe Wert von Rohrzucker ist verständlich, wenn man bedenkt, daß das Refraktionsvolumen ja nichts anderes ist als das mit $(n-1)$ multiplizierte scheinbare Molekularvolumen. Da der Wert von $(n-1)$ von einem Stoff zum andern nur in engen Grenzen sich ändert, muß also das Refraktionsvolumen annähernd dem scheinbaren Molekularvolumen parallel gehen. Das hohe Molekularvolumen des Zuckers bedingt daher auch den großen Wert des Refraktionsvolumens.

Eine allgemeine Folgerung muß schließlich noch betont werden: In den chemischen Werken findet man den Satz, daß das „Refraktionsvermögen" einer Verbindung gleich sei der Summe der „Refraktionsvermögen" der Atome. Wenn dieser Satz, der sich aufbaut auf der Annahme, daß der Masseneinheit ein bestimmtes „Refraktionsvermögen" zukommt, richtig wäre, müßte die chemische Massengleichung

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

die analoge optische nach sich ziehen. Mit den in Tabelle 9 angeführten Werten der Refraktionsvolumina ergibt sich aber optisch

$$NaOH + HCl = 9{,}64 + 14{,}37 = 24{,}01 \frac{ccm}{Mole},$$

$$NaCl + H_2O = 15{,}86 + 6{,}02 = 21{,}88 \quad „$$

und analog

$$KOH + HCl = 12{,}58 + 14{,}37 = 26{,}95 \frac{ccm}{Mole},$$

$$KCl + H_2O = 19{,}15 + 6{,}02 = 25{,}17 \quad „ .$$

In beiden Fällen treten Ungleichheiten auf.

Und ebensowenig stimmt die chemische Gleichung:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O,$$

welche nach Tabelle 9 optisch ergibt:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = 23{,}00 + 2 \cdot 9{,}64 = 42{,}28 \frac{ccm}{Mole},$$

$$Na_2SO_4 + 2H_2O = 26{,}33 + 2 \cdot 6{,}02 = 38{,}37 \quad „ .$$

Die rund 10 Proz. betragenden Abweichungen gehen weit über die Unsicherheit der Refraktionsvolumina hinaus, und daher muß man folgern, daß jede Veränderung im Bau der Molekel auch eine Änderung des Refraktionsvolumens nach sich zieht. Bedenkt man, daß die chemische Umsatzgleichung eine Massengleichung ist, die analoge optische aber nach den Dimensionen des „Refraktionsvermögens“ eine Volumengleichung, so wird man auch grundsätzliche Bedenken gegen die Additivität der Atomrefraktionen zu Molekularrefraktionen haben müssen. Massengleichheit zieht weder Gleichheit der Molekularvolumina nach sich, noch auch Gleichheit der Refraktionsvolumina.

§ 5. Die vorstehend ausgeführten Berechnungen scheinen mir einen neuen Einblick in die Natur des gelösten Zustandes zu gewähren. Mischungen und Lösungen sind ja nicht streng voneinander geschieden, sondern gehen ineinander über. Die optischen Erscheinungen zeigen nun, daß für alle wässerigen Lösungen sich $(n - 1)$ additiv berechnen läßt aus den Refraktionsvolumen der Komponenten, jede genommen nach der Häufigkeit ihres Vorkommens in der Raumeinheit der Lösung und zwar gleichgültig, ob der gelöste Stoff fest, flüssig oder gasförmig war. Im Sinne der Mitschwingungstheorie heißt das, daß die beiden Resonatorengattungen sich nach der Häufigkeit ihres Vorkommens ohne wechselseitige Störung vermengen. Nehmen wir dazu die Tatsache, daß bei allen Lösungen stets das Volumen der Lösung kleiner ist als die Summe der Volumina der Komponenten oder daß eine Kontraktion eintritt, die oft so groß ist, daß in der Raumeinheit der Lösung sich mehr W-Molekeln befinden, als in reinem Wasser, so müssen wir folgern, daß nicht nur ein Vermengen der Resonatoren eintritt, sondern auch ein engeres Aneinanderlagern oder daß sich komplexe Moleküle nach Hrn. Lenard bilden, deren charakteristisches Merkmal darin besteht, daß sie ein enges Aneinanderhaften der beiden Molekülgattungen darstellen, ohne daß eine Änderung im Bau der Molekeln und damit veränderte Resonanzfähigkeit eintritt. Denn sobald durch chemische Umlagerung ein anderer Bau der Molekeln erfolgt, tritt eine neue Resonanzkonstante oder ein anderes Refraktionsvolumen auf.

In der Tat gibt auch die Gleichung (5), welche der Berechnung zugrunde liegt

$$n - 1 = \alpha W + \beta S,$$

die Möglichkeit, der Bildung komplexer Moleküle Rechnung zu tragen durch die Erweiterung

$$n - 1 = \alpha(W - p S) + (\beta + \alpha p) S,$$

der man die Deutung geben kann, daß eine gewisse Zahl p der W-Molekeln sich zur Bildung komplexer Moleküle an die S-Molekeln anlagert und daraus Molekülaggregationen entstehen mit der Summe der Refraktionsvolumina der Komponenten, dafür aber die Zahl der freien W-Molekeln kleiner wird.

Die bei der Lösung auftretenden Wärmetönungen wird man folgerichtig als ein Äquivalent der mechanischen Anlagerungsarbeit ansehen müssen.

Wenn uns die hier verfolgte, auf der Mitschwingungstheorie aufgebaute Vorstellung nicht irre führt, müssen wir aus dem optischen Verhalten der wässerigen Mischungen und Lösungen schließen:

1. Bei allen Lösungen und Mischungen bilden sich die komplexen Molekülgruppen, die Hr. Lenard in die Theorie der Lösungen eingeführt hat.

2. Bei jeder Reaktion, sei es Hydratbildung oder Dissoziation, treten, sofern ein chemischer Umsatz mit ihr verbunden ist, neue Molekelgattungen mit neuen charakteristischen Refraktionskonstanten auf.

Kiel, 20. Februar 1922.

(Eingegangen 22. Februar 1922.)

2. *Über die Lichtemission der Glimmentladung;* von *R. Seeliger.*

Im folgenden habe ich einige optische Beobachtungen an der Glimmentladung gesammelt, die teils eine Ergänzung eigener früherer Untersuchungen am Glimmsaum[1]) und solcher von J. Stark an der geschichteten Säule[2]) bilden, zum größten Teil jedoch sich auf den Faradayschen Dunkelraum beziehen, über den meines Wissens eingehendere Untersuchungen überhaupt noch nicht vorliegen. Die in den oben genannten Arbeiten erhaltenen Ergebnisse dürften die Bedeutung derartiger Untersuchungen als Mittel zu atomtheoretischen Zwecken sowohl wie als Mittel zur Kenntnis der Glimmentladung selbst bereits erwiesen haben; insbesondere kann man hoffen, daß man auf diesem Wege zur Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in den einzelnen Teilen der Glimmentladung gelangen wird.

Die interessierenden Teile der Glimmentladung wurden in bekannter Weise auf den Spalt des Spektrographen abgebildet und die Spektrogramme dann im Mikrophotometer weiter bearbeitet. Benutzt wurden drei Entladungsröhren, nämlich ein Quarzrohr mit Eisenanode und Quecksilberkathode, ein Rohr aus Uviolglas mit Aluminiumscheibenelektroden und ein Glasrohr mit auswechselbaren Elektroden verschiedener Form und mit Seitentubus, den eine Quarzplatte abschloß. Die beiden ersteren konnten in einem elektrischen Ofen bis zu 400° erhitzt werden, wobei die unvermeidlichen Siegelstellen zur Einführung der Elektroden ständig in fließendem Eiswasser gekühlt wurden. Von den untersuchten Gasen, die wenn nicht absichtlich gemischt, spektral rein waren, wurde Wasserstoff eingeführt durch glühendes Palladium, Stick-

1) Zuletzt Phys. Zeitschr. 22. S. 610. 1921.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 221. 1917.

stoff aus der Bombe genommen und nach sorgfältiger Trocknung über glühendem Kupfer und Pyrogallol gereinigt, Sauerstoff aus Braunstein im elektrischen Ofen entwickelt und Argon chemisch rein von Griesheim-Elektron bezogen. Die Entladung in reinem Quecksilberdampf konnte in dem genannten elektrischen Ofen, die in den anderen Gasen durch Benutzung der bekannten Durchströmungsmethode vollkommen konstant gehalten werden.

1. Zunächst untersucht wurde das Grenzgebiet zwischen dem Faradayschen Dunkelraum und der positiven Säule; Druck und Stromstärke waren stets so gewählt, daß die Säule ungeschichtet war. Als das wichtigste Resultat ergab sich, daß die einzelnen Linien und Banden aus dem Dunkelraum zu einem Maximum in Beginn der Säule aufsteigend, das Maximum an verschiedenen Stellen erreichen und zwar gerade in der umgekehrten Reihenfolge wie im Glimmserum (vgl. die schematische Fig. 1). Da in diesem die Reihenfolge der Maxima durch

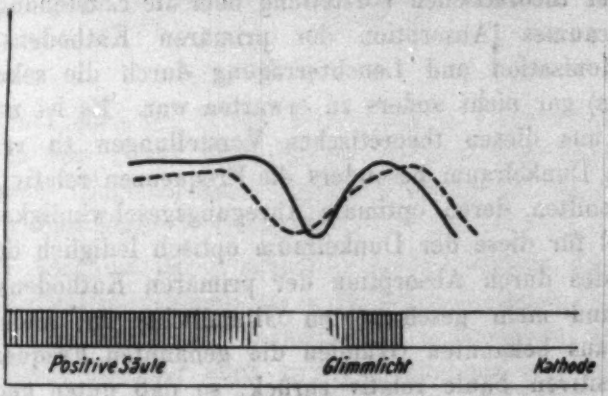


Fig. 1.

die Glimmserumregel dahin festgestellt ist, daß das Maximum um so näher an der Kathode liegt, je höher das Anregungspotential bzw. die optimale Anregungsgeschwindigkeit ist, kann man das angegebene Resultat auch so aussprechen, daß eine Frequenz um so später zum Maximum ansteigt, je höher ihr Anregungspotential oder ihre optimale Anregungsgeschwindigkeit ist. Es hat sich dies ausnahmslos als gültig erwiesen bei den folgenden hier untersuchten Frequenzen: H_β (Balmer, Viel-

linie, kont. Spektr.); N_2 (pos., neg. Banden); O_2 (Bogenl., Funkenl.); Hg (1. u. 2. Tr. N. S., 1. u. 2. E. L. N. S., Funkenl., Serienlose) und ist wohl ohne weiteres verständlich auf Grund der bekannten Vorstellungen über die Entstehung des Faradayschen Dunkelraumes und den Beginn der positiven Säule bzw. es gibt einen neuen Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellungen. Nebenbei bemerkt, scheint mir damit nun auch ein neuer überzeugender Beweis für die Richtigkeit einer bei anderer Gelegenheit[1]) gegebenen Deutung von leuchtenden und dunklen Teilen einer etwas außergewöhnlich aussehenden Entladung in Metalldämpfen erbracht zu sein.

2. In der Literatur findet man häufig die Ansicht vertreten, daß der Faradaysche Dunkelraum im Gegensatz zum Kathodendunkelraum wirklich dunkel, d. h. ohne jede Lichtemission sei. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, sondern alle Frequenzen werden, wenn auch in der Regel mit sehr kleiner Intensität, von demselben emittiert, wie dies übrigens nach der theoretischen Vorstellung über die Entstehung dieses Dunkelraumes (Absorption der primären Kathodenstrahlen, keine Ionisation und Leuchterregung durch die sekundären Strahlen) gar nicht anders zu erwarten war. Es ist nun aber weiter aus diesen theoretischen Vorstellungen zu vermuten, daß im Dunkelraum besonders die Frequenzen relativ hervortreten sollten, deren optimale Anregungsgeschwindigkeit hoch ist, weil für diese der Dunkelraum optisch lediglich der Ausläufer des durch Absorption der primären Kathodenstrahlen mehr und mehr geschwächten Glimmlichts ist; andererseits treten aus bekannten Gründen die genannten Frequenzen in der positiven Säule relativ zurück, so daß unter geeigneten Versuchsbedingungen sehr wohl der Fall eintreten könnte, daß eine Frequenz im Dunkelraum stärker emittiert wird als in der positiven Säule. Gerade das Gegenteil müßte dann der Fall sein für eine Frequenz mit kleiner optimaler Anregungsgeschwindigkeit. Alles dies fand sich nun in der Tat sehr hübsch bestätigt bei einer Entladung in Wasserstoff, unter dessen Spektren die Balmerlinien eine verhältnismäßig hohe, die Viellinien und das kontinuierliche Spektrum eine verhältnis-

1) R. Seeliger u. D. Thaer, Ann. d. Phys. 65. S. 423. 1921.

mäßig kleine optimale Anregungsgeschwindigkeit besitzen. Die Fig. 2 gibt als Beispiel die Schwärzungskurven von Hγ, von der Viellinie 4156 und vom kontinuierlichen Spektrum bei 4150; die Kathode liegt rechts weit außerhalb der Figur. Die positive

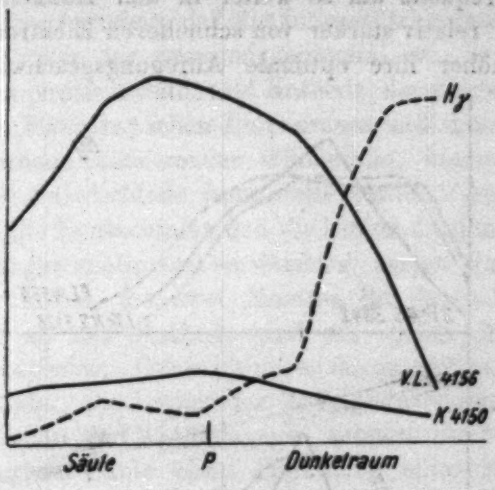


Fig. 2.

Säule beginnt etwa bei *P*, der Faradaysche Dunkelraum erstreckt sich von *P* aus nach rechts bis über den Rand der Figur hinaus. Zugleich kann die Figur dienen als ein Belegbeispiel zu dem unter 1. Gesagten.

3. Im Anschluß daran schien es wünschenswert, das Abklingen des negativen Glimmlichts in den Faradayschen Dunkelraum hinein in spektraler Zerlegung zu untersuchen; meines Wissens liegen hierüber noch keinerlei Angaben vor, sondern lediglich solche über den Abfall der totalen Lichtemission.[1]) Benutzt wurde Rohr 1 mit kalter Hg-Kathode und N_2-Füllung, um die bezüglich der Anregungsverhältnisse am besten bekannten Hg-Linien und im Vergleich dazu noch die N_2-Banden zu erhalten. Es ergab sich folgendes, in Übereinstimmung mit dem was man theoretisch erwarten sollte: Die Funkenlinien und die Linien der 1. Tripletnebenserie haben ein sehr flaches Maximum im Glimmlicht und reichen weiter in den Faradayschen Dunkelraum hinein als die Linien der 2. Tripletneben-

1) R. Holm, Phys. Zeitschr. 16. S. 70. 1915.

serie. Ebenso reichen (bei flacherem Intensitätsverlauf) die negativen N_2-Banden weiter in den Dunkelraum hinein als die positiven Banden. Es findet sich also, wenn man die Ergebnisse früherer Untersuchungen am Glimmsaum berücksichtigt, daß eine Frequenz um so weiter in den Dunkelraum hineinreicht (d. h. relativ stärker von schnelleren Elektronen angeregt wird), je höher ihre optimale Anregungsgeschwindigkeit ist.

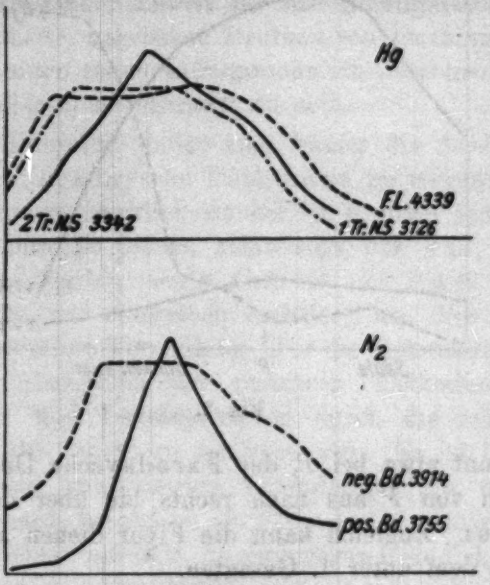


Fig. 3a und b.

Die in Fig. 3a und b gezeichneten Beispiele mögen das Gesagte illustrieren, in denen die Kathode wiederum rechts liegt.

4. Einige Beobachtungen bezogen sich auf den Quecksilber-Vakuumbogen, der in Rohr 1 im elektrischen Ofen erzeugt wurde. Da hier der großen Lichtstärke wegen Expositionszeiten von Bruchteilen einer Sekunde genügten, um normale Schwärzung der Spektrogramme zu erzielen (während bei den in Nr. 1—3 beschriebenen Aufnahmen solche von einigen Minuten bis zu 12 Stunden je nach den Verhältnissen notwendig waren), wurde vor dem Spalt des Spektrographen noch ein regulierbarer Fallschlitzverschluß aufgebaut. Die Aufnahmen enthielten Vertreter aller Linientypen des vollständigen Quecksilberspektrums mit Ausnahme der Einfach-

linienserien, die merkwürdigerweise auch bei starker Überexposition der übrigen nicht auftraten. Alle Linien zeigten ein flaches Maximum im Beginn der Säule mit sanftem Abfall gegen das Innere der Säule zu, der indessen für die einzelnen Frequenzen wenig charakteristisch ist. Unterschiede scheinen in dem Sinn zu bestehen, daß die Intensitätskurve um so flacher verläuft, je höher das Anregungspotential ist. In dem Bogenteil zwischen positiver Säule und Kathode, der hier eingenommen ist von dem Faradayschen Dunkelraum und dem unmittelbar auf der Kathode aufsitzenden Glimmlicht, konnten hingegen auffallendere Unterschiede festgestellt werden. Auch hier verhielten sich die Funkenlinien und die Linien der ihnen bezüglich der Anregungsverhältnisse verwandten Linien der 1. Tripletnebenserie ähnlich, die zwei Maxima der Intensität besitzen, eines dicht an der Kathode und ein durch das Minimum des Faradayschen Dunkelraumes davon getrenntes in der positiven Säule. Die Linien der 2. Tripletnebenserie sowie die Serienlosen 2536 und 2846 dagegen zeigten nur ein Maximum in der positiven Säule ohne Andeutung eines Minimums an der Stelle des Dunkelraumes (vgl. als Beispiel Fig. 4). Eine

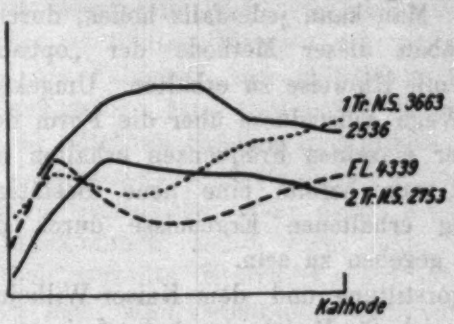


Fig. 4.

Möglichkeit zur Deutung dieser Ergebnisse auf Grund der Ionentheorie des Bogens ist vielleicht in folgender zu sehen. Entsprechend dem kleinen Kathodenfall im Bogen ist die Geschwindigkeit der primären aus dem Kathodenfall stammenden Elektronen, welche das negativen Glimmlicht durchfliegen, sehr viel kleiner als für den Fall der Glimmentladung mit regulärem normalem oder anomalem Kathodenfall. Infolgedessen werden hier nun auch die Frequenzen mit niederer optischer Anregungs-

geschwindigkeit im Dunkelraum noch stark durch die primären Elektronen angeregt werden können, und es werden sich die Intensität im Dunkelraum und in der Säule ohne Minimum aneinanderschließen. Die Verhältnisse im Dunkelraum haben sich also wegen des kleinen Kathodenfalles nun gegen die in der Glimmentladung gerade zugunsten der Frequenzen mit niederer optimaler Anregungsgeschwindigkeit verschoben. Die Frequenzen mit großer optischer Anregungsgeschwindigkeit werden zwar von den primären Elektronen in Glimmlicht und Dunkelraum auch schon angeregt, wegen der Absorption und damit abnehmenden Zahl derselben aber in abnehmendem Maß mit wachsender Entfernung von der Kathode, bis in der Säule Feld und Anregung wieder ansteigen.[1]) Dahingestellt bleibe, wie weit sich dicht an der Kathode die auf diese zufliegenden positiven Ionen an der Emissionsanregung beteiligen.

Zusammenfassend soll die vorliegende Untersuchung einen ersten Versuch darstellen, die Emissionsintensitäten in den einzelnen Teilen der Glimmentladung zu Aussagen über die ionentheoretischen Verhältnisse in derselben zu benutzen und so die bisher meist dazu herangezogenen Sondenmessungen zu ergänzen. Man kann jedenfalls hoffen, durch einen quantitativen Ausbau dieser Methode der „optischen Sonden" weitere wertvolle Hinweise zu erhalten. Umgekehrt wird man auf diesem Wege Aufschlüsse über die Form der Anregungsfunktionen der einzelnen Frequenzen erhalten können; qualitativ scheint mir bereits eine neue Bestätigung der auf anderem Weg erhaltenen Ergebnisse durch den hier eingeschlagenen gegeben zu sein.

Der Jagorstiftung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik danke ich für Mittel zum Ankauf einiger Hilfsapparate, Hrn. Heinze für die tatkräftige Mithilfe bei Durchführung dieser Arbeit.

Greifswald, im Februar 1922.

---

1) Vgl. etwa Fig. 135 in dem Artikel von Bräuer in Graetz' Hbd. III, S. 535.

(Eingegangen 25. Februar 1922.)

3. *Über die Verwendbarkeit von Mehrphasensystemen höherer Ordnungszahl zur Fernübertragung elektrischer Energie;* von G. Rasch.

Als zu Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die Abgabe elektrischer Energie aus Zentralstationen begann, kannte man nur zwei Verteilungssysteme, von denen keines vollauf befriedigte. Das *Gleichstromsystem* verfügte zwar über gute Motoren, aber es gestattete, da die Spannung auf ein paar hundert Volt beschränkt bleiben mußte, keine größere Ausdehnung, nicht einmal auf wenige Kilometer. Umgekehrt lagen die Verhältnisse beim *Wechselstromsystem*. Hier bot der Transformator die Möglichkeit, mit hoher Spannung, also kleinen Leitungsquerschnitten zu übertragen und doch am Verbrauchsort Energie in Form von niederer Spannung abzugeben. Aber es fehlten Motoren mit gutem Anzugsdrehmoment und der Fähigkeit, sich plötzlichen Änderungen der Belastung anzupassen. Man baute also Gleichstromzentralen in kleinen und mittleren Städten und nutzte dabei die Möglichkeit der Gleichstromaufspeicherung in Akkumulatoren aus, konnte aber in Großstädten nicht daran denken, mit dieser Stromart auszukommen, selbst wenn man, wie in Berlin, mehrere örtlich verteilte Kraftwerke auf ein und dasselbe Netz arbeiten ließ. Man beschränkte sich vielmehr hier auf die Versorgung derjenigen Stadtteile, in welchen der größte Absatz zu erwarten war. Die wenigen Wechselstromwerke fanden sich in größeren Städten mit vorwiegender Stromabgabe zu Beleuchtungszwecken.

Es ist hier deutlich zu erkennen, daß eine Lücke auszufüllen blieb. Es fehlte an einem System, daß die Anwendung hoher Spannung ermöglichte und dabei über einen in allen Fällen brauchbaren Motor verfügte. Nur ein solches konnte zur Versorgung von Großstädten und Überlandwerken in Frage kommen.

Die Frankfurter elektrotechnische Ausstellung von 1891 zeigte zum ersten Male in der Kraftübertragung Lauffen am Neckar-Frankfurt am Main (180 km) die Anwendung *dreiphasigen* Wechselstroms. Sehr bald war für diese Stromart der Name Drehstrom gebräuchlich, obwohl diese Bezeichnung eigentlich jedem mehrphasigen Wechselstrom zukommen sollte. Denn gemeint ist eine Stromart, mit der man in einem Motor ein drehendes magnetisches Feld (Drehfeld) hervorbringen kann. Dazu gehört aber nur die Anwendung von zwei oder mehr räumlich gegeneinander versetzten Magnetspulen, die von ebensoviel Wechselströmen verschiedener Phase[1]) durchflossen sind, von Wechselströmen also, die ihre Scheitelwerte *zu verschiedenen Zeiten erreichen*. Es entstanden neben vereinzelten Zweiphasenanlagen eine stets wachsende Anzahl von Dreiphasenwerken und heute gilt es als so selbstverständlich, jedem größeren Werke das Dreiphasensystem zugrunde zu legen, daß man häufig nur die Spannung und Periodenzahl erwähnenswert findet; das Übrige betrachtet man als selbstverständlich.

Aber weshalb? Warum ist man eigentlich beim Dreiphasensystem stehen geblieben? Weshalb baut man keine Vier-, Fünf-, Sechs- oder Achtphasenwerke? Das möge im folgenden erörtert werden.

Zwar drängt sich eine Antwort auf diese Frage sofort auf. Man wird leicht hören können, höhere Systeme seien zu „kompliziert". Aber das ist nur ein Schlagwort, mit dem ehedem ein Bewerber um eine ausgeschriebene Anlage das unbequeme Angebot eines Mitbewerbers vor einem unsachverständigen Kollegium (Stadtverordnetenversammlung usw.) unter den Tisch befördern konnte, das aber an sich gar nichts besagt. Denn man hat bei Gleichstromanlagen das Dreileitersystem, ja das Fünfleitersystem mit in Kauf genommen, sobald man ihre Vorteile erkannt hatte, obwohl beide wesentlich umständlicher waren, als das Zweileitersystem.

Man muß die zur Erörterung stehende Frage nach 3 Richtungen hin prüfen. Es ist zu untersuchen der Einfluß der Phasenzahl auf:

---

1) Dr. J. Sahulka, Theorie des Ferrarisschen Drehfeldes. Elektrotechnische Zeitschrift 1891. S. 537.

1. Die Stromerzeuger.
2. Die Fernleitung.
3. Die Stromverbraucher.

Aber wir können die dritte Gruppe sofort wieder absetzen; denn soweit Stromverbrauch zu Beleuchtungs- und Heizzwecken in Frage kommt, ist die Phasenzahl überhaupt gleichgültig; ihr Einfluß auf die Motoren aber ist ähnlich wie auf die Stromerzeuger. Dasselbe gilt von den Transformatoren. Wir können also die Untersuchung auf die zwei ersten Punkte beschränken.

Zum Einfluß der Phasenzahl auf

die Stromerzeuger

sei vorgreifend bemerkt, daß das Material der Maschinen (Eisen und Kupfer) bei höherer Phasenzahl besser ausnutzbar ist, als bei geringerer. Mit demselben Material, das man z. B. zu einer 2000 Kilowatt-Einphasenmaschine benötigt, kann man eine 3000 Kilowatt-Dreiphasenmaschine herstellen.

Wie dies möglich ist, möchte ich im folgenden schildern. Eine *erschöpfende* Behandlung der Frage ist natürlich unmöglich; sie würde auch in das Gebiet der Maschinenkonstruktion eingreifen. Aber ein guter Einblick in die Frage kann mit einfachen Mitteln gegeben werden.

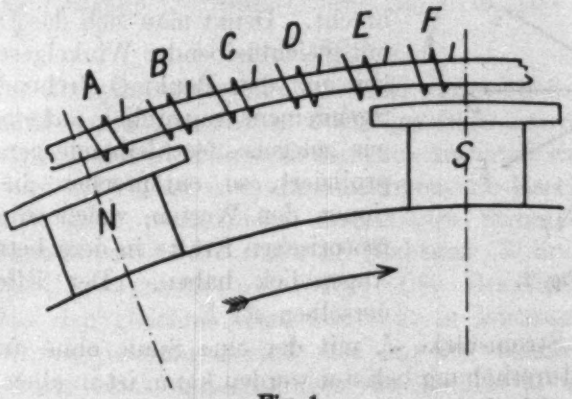


Fig. 1.

In Fig. 1 ist ein Stück des Ankers einer Wechselstrommaschine dargestellt. Man versteht unter der „Polteilung" oder kurzweg „Teilung" einer Maschine den Winkel, den die

Mittellinien benachbarter Pole des Magnetrades miteinander bilden. Auf eine Teilung entfallen also hier 6 Ankerspulen A bis F. In gleicher Weise ist natürlich der ganze Anker bewickelt; es entfallen also auf *jede* Polteilung sechs solcher Spulen A bis F. Sodann sind sämtliche Spulen A in geeigneter Weise hintereinander geschaltet, so daß die elektromotorischen Kräfte sich addieren; dasselbe ist mit allen Spulen B, allen Spulen C usw. der Fall. Die elektromotorische Kraft aller Spulen A ist ein Vielfaches der elektromotorischen Kraft in unserer dargestellten Spule A usw., also die Vorgänge in den gezeichneten 6 Spulen geben ein genaues Bild von den Vorgängen in der ganzen Maschine; wir können daher die Untersuchung so durchführen, als ob *nur* diese 6 Spulen vorhanden wären.

Während ein Nord- und ein Südpol — also zwei Polteilungen — des Magnetrades an der Spule A vorüberziehen, durchläuft die elektromotorische Kraft in dieser Spule eine volle Periode. Es sei der Einfachheit wegen ein sinusförmiger Verlauf angenommen. Da die 6 Spulen untereinander ganz gleich sind, so sind es auch die 6 elektromotorischen Kräfte; nur erreichen sie ihre Scheitelwerte nicht gleichzeitig, sondern, da jede Polteilung einer Halbperiode (180°) entspricht, mit Phasenverschiebungen von je $^{180}/_{6} = 30°$. Dies ist im Vektordiagramm (Fig. 2) zum Ausdruck gebracht. Denkt man sich das Diagramm mit gleichbleibender Winkelgeschwindigkeit um den Punkt O drehend und in irgendeinem Augenblick auf eine irgendwie gelegene, festbleibende gerade Linie projiziert, so entsprechen die Projektionen den Werten, welche die elektromotorischen Kräfte in dem betrachteten Augenblick haben. Der Effektivwert derselben sei E.

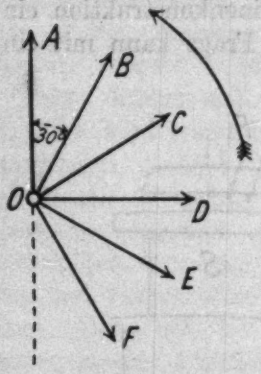


Fig. 2.

Die Stromstärke J, mit der eine Spule ohne unzulässige Temperaturerhöhung belastet werden kann, ist in allen 6 Spulen dieselbe. Die Leistung einer Spule ist $E \cdot J$ Watt, wenn wir den Kosinus der Phasenverschiebung zwischen Spannung[1])

1) Die elektromotorische Kraft wird neuerdings häufig als Ankerspannung (im Gegensatz zur Klemmspannung) bezeichnet.

und Stromstärke = 1 annehmen, diese beiden Größen also als phasengleich ansehen. Das ist in unserem Falle zulässig, weil wir ja nur die Leistungen der Maschine als Ein- und Mehrphasenstromerzeuger vergleichen wollen, während die Phasenverschiebung zwischen Stromstärke und Spannung nur von der Beschaffenheit des Verbrauchskreises abhängt, hier also überall dieselbe ist.

Eine solche Maschine läßt sich nun — je nach der Verbindung der Spulen untereinander — als Ein-, Zwei-, Drei- und Sechsphasenmaschine gebrauchen.

Eine *Einphasenmaschine* erhält man durch einfaches Hintereinanderschalten aller 6 Spulen; also Ende A mit Anfang B, Ende B mit Anfang C usw.; die Reihenfolge ist übrigens gleichgültig. Anfang der ersten und Ende der letzten Spule sind die beiden Anschlußstellen der hier zweipoligen Fernleitung.

Die Addition in der Phase verschobener elektromotorischer Kräfte geschieht in derselben Weise wie die Bildung der Resultierenden aus den Komponenten. Es ist klar, daß in unserem Falle — die Komponenten unter sich gleich und gleiche Winkel gegeneinander einschließend — die Resultierende den Winkel zwischen C und D gerade halbiert und den Wert:

$$2\,E\,(\cos 15^0 + \cos 45^0 + \cos 75^0) = 3{,}865\,E$$

hat. Die Leistung als Einphasenmaschine ist also:

$$W_1 = 3{,}865\,E\,J.$$

Eine *Zweiphasenmaschine* entsteht, wenn ABC einer- und DEF andererseits für sich in Reihe geschaltet werden. Jede Wicklung hat also zwei freie Enden zum Anschluß eines Stromkreises und wir wollen vorläufig annehmen, die Maschine speise zwei sonst ganz voneinander unabhängige Stromkreise. Die Resultierende von ABC fällt in Richtung B und hat den Wert: $E\,(1 + 2\cos 30^0) = 2{,}732\,E$. Die Resultierende aus DEF hat den gleichen Wert und fällt in Richtung E. Die beiden Ankerspannungen sind also um 90° verschoben, was zur Bildung eines gleichmäßigen Drehfeldes in den anzuschließenden Motoren erwünscht ist. Die Leistung einer Wicklung ist: $2{,}732\,E \cdot J$, die Leistung der Maschine in Zweiphasenschaltung also:

$$W_2 = 5{,}464\,E \cdot J = 1{,}414 \cdot W_1.$$

Die Ausnützung des Materials ist also um mehr als 40 v. H. erhöht.

Unrichtig wäre es, etwa D mit A u. B und C mit E u. F zusammenzuschalten. Das Ergebnis bliebe mit Bezug auf die Leistung der Maschine um 12 v. H. hinter dem Obigen zurück und der Phasenwinkel würde etwa 102° statt 90° werden, was ein ungleichmäßiges Drehfeld in den Motoren zur Folge haben würde.

Um *Dreiphasenstrom* aus derselben Maschine zu entnehmen, hat man A mit B, C mit D, E mit F in Reihe zu schalten. Die Einzelleistung ist $2\,EJ\cos 15^\circ = 1{,}932\,EJ$ und die Gesamtleistung:

$$W_3 = 3 \cdot 1{,}932\,EJ = 5{,}796\,EJ = 1{,}5\,W_1\,.$$

Die Richtungen der drei so gewonnenen Ankerspannungen fallen in die Mitte zwischen AB, CD, EF, es entstehen also Phasenunterschiede von:

60° zwischen I und II,
60° zwischen II und III und
240° zwischen III und I.

Es ist aber leicht, daraus 3 um je 120° verschobene Ankerspannungen zu erhalten, wenn man die Pole der Wicklung II umkehrt; denn die Umschaltung einer Wicklung ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung ihrer Phase um 180°, weil $\sin(\alpha \pm 180^\circ) = -\sin\alpha$ ist. Von praktischer Bedeutung wird diese Frage aber erst, wenn es sich um das später zu schildernde Verketten der Mehrphasensysteme handelt.

Bei *Sechsphasenschaltung* endlich hat jede Wicklung einen Stromkreis für sich zu speisen, daher

$$W_6 = 6\,EJ = 1{,}55\,W_1\,.$$

Man sieht bereits jetzt, daß die Steigerung der Ausnützbarkeit (1,41; 1,5; 1,55) einem Grenzwert zustrebt, und es ist leicht nachzuweisen, daß bei n (statt 6) Spulen das Verhältnis

$$\frac{W_n}{W_1} = n \sin\frac{\pi}{2n}$$

werden muß, was für größere Werte von n auf den Grenzwert $\pi/2 = 1{,}57$ führt. Man kann also wohl aussprechen, daß, soweit die Maschinen in Frage kommen, mit 6 Phasen ungefähr das Höchste geleistet werden kann. Der kleine Vorteil, der

bei weiterer Steigerung der Phasenzahl noch erzielt werden könnte, würde durch den vermehrten Bedarf an Schalt- und Meßeinrichtungen mehr als wettgemacht. Wenn aber selbst das *Sechsphasensystem* bei Fernübertragung keine Anwendung findet, so ist die Ursache nicht in der Maschine, sondern in der Leitung zu suchen.

Die größeren Leistungen, die man bei Mehrphasensystemen den Maschinen entnehmen kann, haben auch einen günstigen Einfluß auf den Wirkungsgrad. Die Verluste sind ja von der Schaltung der Maschine unabhängig; sie werden also relativ um so kleiner, je größer die Nutzleistung ist. Nehmen wir an, die Verluste wären so groß, daß sie bei Einphasenschaltung 10 v. H. der Nutzleistung betragen. Der Wirkungsgrad ist in diesem Fall: $\frac{100}{100 + 10} = 0{,}91$. Bei Dreiphasenschaltung aber beträgt er:

$$\frac{150}{150 + 10} = 0{,}94.$$

Die Fernleitung.

Es ist hier die Frage zu untersuchen, wie das Kupfergewicht G einer Leitung von gegebener Länge $L(m)$, Leistung W(Watt) bei gleicher Spannung und gleichem Verlust p. W. von der Anzahl der Phasen n abhängig ist. Als Verlust kommt nur der durch Stromwärme im Leitungskupfer verursachte in Betracht, da aus betriebstechnischen Gründen die Isolationswiderstände so hoch gehalten werden müssen, daß die Verluste durch Ableitung ganz verschwindend klein ausfallen.

Wir haben oben gesehen, daß der Anker einer n-phasigen Wechselstrommaschine aus n Wicklungen mit $2n$ freien Enden zum Anschluß der Leitungen besteht. Ist am anderen Ende der Fernleitung ein Transformator oder Motor anzuschließen, so enthält dieser gleichfalls n Wicklungen mit $2n$ freien Enden. Es ist also das Nächstliegende, aus je einer Wicklung des Stromerzeugers und des Stromverbrauchers mit Hilfe von zwei Leitern einen besonderen geschlossenen Stromkreis herzustellen. So entsteht das *unverkettete* n-Phasensystem, das aber niemals ausgeführt wird. Abgesehen von der Umständlichkeit der Leitungsführung liegt auch auf der Hand, daß der Gesamtaufwand an Leitungsmaterial bei jeder Phasenzahl derselbe sein muß; denn es überträgt ja jeder der n Stromkreise $1/n$

der Gesamtleistung W. Die Erhöhung der Phasenzahl würde also keinen Vorteil bringen.

Aber es gibt Verbindungsarten der Stromkreise untereinander, die man als *Verkettungen* bezeichnet und die es ermöglichen, beim Zweiphasensystem mit 3 statt 4 und bei allen höheren Systemen mit n statt $2n$ Leitern auszukommen.

Wir wollen also der Frage nach dem Kupferaufwand nur die verketteten Systeme zugrunde legen.

Die „Phasenspannung" ist die Spannung zwischen den Enden einer und derselben Ankerwicklung, also z. B. im Fall des Zweiphasensystems die Spannung zwischen Anfang A und Ende C usw. Diese Wicklung ist vom Phasenstrom J durchflossen. Die zu übertragende Leistung ist somit:

$$W = nEJ\cos\varphi.$$

Die Phasenverschiebung φ zwischen jeder Stromstärke und ihrer Spannung sei aber der Einfachheit halber $= 0$ angenommen; also:

$$W = nEJ.$$

Es ist sehr leicht, später zu zeigen, welchen Einfluß die Berücksichtigung des $\cos\varphi$ ausübt. Der Unterschied der Spannung am Anfang und Ende einer Leitung ist so gering, daß es erlaubt ist, E sowohl für die Spannung an der Stromerzeuger- als auch der Stromverbraucherwicklung zu verwenden.

Dann noch ein Wort über den Begriff der Spannung an sich. Niederspannungsleitungen verschiedener Systeme würde man auf der Basis gleicher Phasenspannungen E zu vergleichen haben. Aber Hochspannungsleitungen, und solche kommen ja bei Fernübertragung allein in Frage, sind nur dann gleichwertig, wenn die höchsten, im System vorkommenden, die „verketteten" Spannungen, einander gleich sind. Denn beim Erdschluß irgendeines Leiters in einem verketteten System gibt es immer einen anderen, der alsdann diese höchste Spannung gegen Erde annimmt. Nach dieser muß also die Isolation der Leitungen bemessen sein, also kann auch nur auf der Basis dieser Spannung verglichen werden. Sollten einmal irgendwelche Gründe dafür sprechen, in der Niederspannung eine andere Phasenzahl zu verwenden, als in der Hochspannung, so steht dem nichts im Wege. Z. B. ist die Verdoppelung der Phasenzahl und — bei geradem n — auch

ihre Halbierung einfach durch den Transformator, den man ja ohnehin zur Herabsetzung der Spannung braucht, zu erreichen. Aber auch die Überführung von Drei- in Zweiphasenstrom, und umgekehrt, macht keine Schwierigkeit.[1])

Die verkettete Spannung sei:

$$V = fE,$$

wo f einen von der Phasenzahl und der Art der Verkettung abhängigen Zahlenfaktor bedeutet.

Beim Einphasensystem sind diese beiden Spannungen identisch, also $f = 1$ und daher

$$J = \frac{W}{V}.$$

Beim Querschnitt Q (qmm) und dem spezifischen Widerstand ϱ des Kupfers wird in einem Leiter:

$$\varsigma \frac{LJ^2}{Q} = \varsigma \frac{LW^2}{QV^2}$$

Watt verloren; also ist der Verlust in beiden Leitern:

$$pW = \frac{2\varsigma LW^2}{QV^2} \quad \text{und daraus} \quad Q = \frac{2\varsigma LW}{pV^2}.$$

Ist γ das Gewicht eines Kubikzentimeters Kupfer in Kilogramm $\left(\gamma = \frac{1}{112}\right)$, so wird das Gewicht der Leitung:

$$G_1 = 2\gamma LQ = \frac{4\gamma\varsigma L^2W}{pV^2} \text{ kg}.$$

Man erkennt an dieser Formel den in der Einleitung erwähnten Wert der hohen Spannung zur Fernübertragung. Verdoppelung der Spannung bewirkt Verminderung des Aufwands an Leitungsmaterial auf ein Viertel. Verdoppelung des relativen Verlustes p erspart nur die Hälfte. Abgesehen davon ist aber das letztere Mittel selbst bei überschießender Wasserkraft (Alpenländer) selten anwendbar, weil mit der Vergrößerung des p die Vermehrung des Spannungsabfalls in der Leitung Hand in Hand geht und damit das Einhalten einer annähernd gleichbleibenden Spannung am Verbrauchsort sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

Beim Zweiphasensystem findet sich zunächst Gelegenheit, über den Begriff der Verkettung zu sprechen.

---

1) G. Rasch, Elektrotechnische Zeitschrift 1911. S. 681 u. 712: Die Umwandlung von Drei- in Zweiphasenstrom.

Es seien (Fig. 3) links die beiden Wicklungen des Stromerzeugers, rechts die des Verbrauchers. Durch Verbindung der freien Enden mit je 2 Leitern entsteht ein unverkettetes

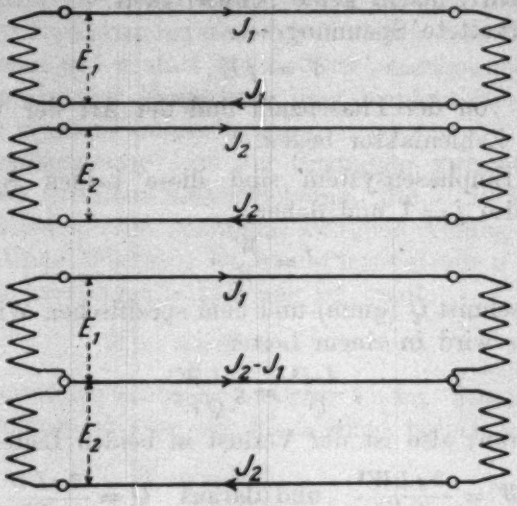


Fig. 3.

Zweiphasensystem. Die Stromstärken J_1 und J_2 seien ihrem absoluten Werte nach einander gleich ($= J$), aber ihrer Phase nach wie die zugehörigen Spannungen um $^1/_4$ Periode ($= 90°$) verschoben. Wenn man nun beispielsweise die beiden mittleren Leiter zusammenfallen läßt, so fließt durch den hierdurch entstehenden „Mittelleiter" ein Strom J_0, dessen Wert gleich der geometrischen Differenz von J_2 und J_1 ist.

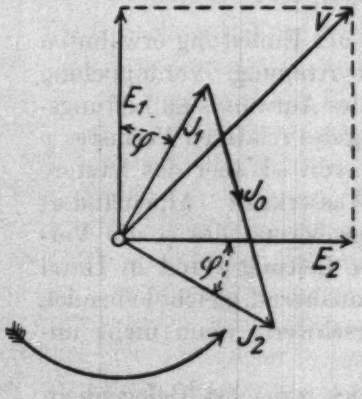


Fig. 4.

Ein Diagramm (Fig. 4) veranschaulicht den Fall. In diesem ist aber, der Übersichtlichkeit wegen, die Phasenverschiebung zwischen jeder Spannung und der ihr zugehörigen Stromstärke nicht 0, sondern vom endlichen Werte φ. E_2 ist hinter E_1 um $^1/_4$ Periode zurück. Die höchste Spannung V im System herrscht zwischen den

beiden Außenleitern und ist gleich der geometrischen Summe von E_1 und E_2; daher $V = E\sqrt{2}$ und $f = \sqrt{2}$. Daß J_0 die Differenz der Vektoren J_2 und J_1 ist, kommt in dem kleinen Dreieck zum Ausdruck, welches die Vektorgleichungen: $J_1 + J_0 = J_2$ oder $J_0 = J_2 - J_1$ darstellt. Es folgt also

$$J_0 = J\sqrt{2}.$$

Sind Q, Q_0, Q die Querschnitte der 3 Leiter und gelten im übrigen die obigen Bezeichnungen, so ist:

$$pW = \varsigma L\left(\frac{J^2}{Q} + \frac{(J\sqrt{2})^2}{Q_0} + \frac{J^2}{Q}\right) = 2\varsigma L J^2\left(\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_0}\right),$$

$$W = 2EJ = 2\frac{V}{\sqrt{2}}J, \qquad J = \frac{W}{V\sqrt{2}};$$

daher

$$pW = \frac{\varsigma L W^2}{V^2}\left(\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_0}\right),$$

$$G_2 = \gamma\,(2LQ + LQ_0).$$

Man kann nun Q und Q_0 so bestimmen, daß das Kupfergewicht G_2 ein Minimum wird und zwar:

$$G_2 = 5{,}83\,\frac{\varsigma\gamma L^2 W}{pV^2} = 1{,}46\,G_1.$$

Eine Ersparnis an Leitungsmaterial gegenüber dem Einphasensystem liegt also nicht vor; im Gegenteil. Wo das Zweiphasen- statt des Einphasensystems angewandt wird, geschieht es also nur mit Rücksicht auf die Motorenfrage.

Drei- und Mehrphasensysteme.

Hier gibt es zwei verschiedene Verkettungsarten: Die Stern- und die Polygonschaltung.

Erstere wird erzielt durch Zusammenschließen aller Anfangspunkte der n Wicklungen des Stromerzeugers zu *einem* Punkt, dem Sternpunkt (O in Fig. 5). Die Endpunkte der Wicklungen bilden die n Klemmen der Fernleitung. Ob der Stromverbraucher in gleicher oder anderer Weise geschaltet

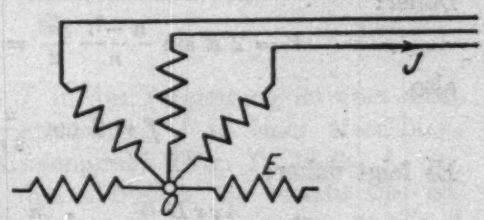


Fig. 5.

ist, ist gleichgültig. Da die Stromstärke in einer Wicklung $= J$ und die Wicklung mit der Fernleitung in Reihe geschaltet ist, so fließt auch der Strom J durch jeden Draht der Fernleitung. Das Verhältnis f der verketteten Spannung V zur Phasenspannung E sei zunächst offen gelassen. Es ist:

$$W = nEJ = \frac{nVJ}{f}, \quad p \cdot W = n\varsigma \frac{LJ^2}{Q} = \frac{\varsigma LW^2 f^2}{Qn V^2};$$

$$Q = \frac{\varsigma LW f^2}{p n V^2}, \quad G_n = n\gamma LQ = \frac{\varsigma\gamma L^2 W f^2}{p \cdot V^2}.$$

Die Phasenzahl n fällt als solche aus der Formel heraus, doch ist f von ihr abhängig. Das Vektordiagramm der Spannungen eines n-Phasensystems stelle Fig. 6 dar. Die Abstände der Pfeilspitzen vom Drehpunkt O bedeuten die Phasenspannungen, hier also die Spannungen zwischen den Klemmen und dem Sternpunkt des Stromerzeugers. Der Abstand irgend zweier Spitzen voneinander bedeutet die Potentialdifferenz zwischen den betreffenden Leitungen. Die verkettete Spannung V ist also der größte Abstand zweier Spitzen im Diagramm.

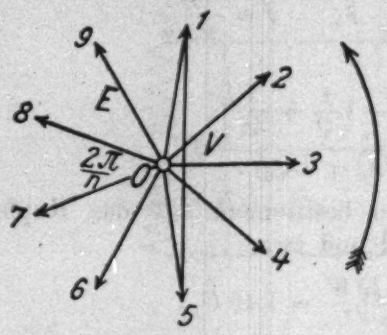


Fig. 6.

Die Zahl n ist in Fig. 6 eine ungerade. Der Winkel zwischen 2 Vektoren, die den größten Spitzenabstand voneinander aufweisen, ist in diesem Fall

$$\frac{n-1}{2} \frac{2\pi}{n} = \frac{n-1}{n} \cdot \pi.$$

Daher:

$$V = 2E \sin \frac{n-1}{n} \frac{\pi}{2} = 2E \cos \frac{\pi}{2n},$$

also

$$f = 2 \cos \frac{\pi}{2n}.$$

Es folgt daher:

$$G_n = \frac{4\varsigma\gamma L^2 W}{p V^2} \cos^2 \frac{\pi}{2n} = G_1 \cos^2 \frac{\pi}{2n}.$$

Ist die Phasenzahl eine gerade, so wird $V = 2E$, also $f = 2$ und

$$G_n = \frac{4\varsigma\gamma L^2 W}{p V^2} = G_1 .$$

Hieraus ist nun zu entnehmen, daß alle Systeme *gerader* Phasenzahl gleich unzweckmäßig sind, weil gegenüber dem Einphasensystem keine Materialersparnis möglich ist. Ist die Phasenzahl dagegen eine *ungerade*, so wird ein Vorteil gegenüber der Einphasenübertragung erzielt, der um so größer ausfällt, je kleiner n ist. Da aber $n = 3$ die kleinste Zahl ist, für welche unsere Untersuchung überhaupt gilt, so erhellt hieraus die wirtschaftliche Überlegenheit des Dreiphasensystems, das eine Materialersparnis von 25 v. H. gegenüber dem Einphasensystem ermöglicht, die bei 5, 7 und 9 Phasen bereits auf 9,5, 4,5 bzw. 3,0 v. H. zusammenschrumpft.

Es fragt sich, ob von der Polygonschaltung ein anderes Ergebnis zu erwarten ist. Diese erhält man dadurch, daß man das Ende einer Wicklung mit dem Anfang der nächsten verbindet, z. B. bei unserer, zu Anfang betrachteten Sechsphasenmaschine: Ende A mit Anfang B, Ende B mit Anfang C usw., zuletzt Ende F mit Anfang A. Auch hier entstehen n Knotenpunkte, die zum Anschluß der n-poligen Fernleitung benutzt

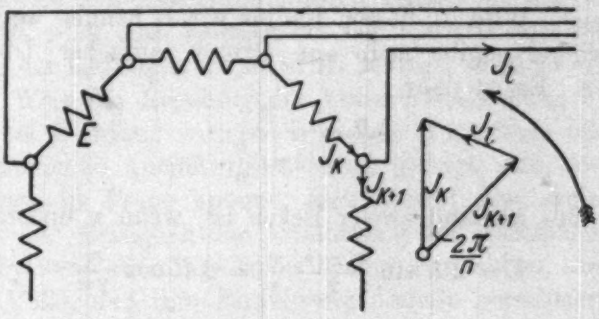


Fig. 7.

werden. Die Stromstärke J_l in der Fernleitung ist aber nicht mehr identisch mit der Stromstärke J in einer Maschinenwicklung. Auf einen Knotenpunkt (Fig. 7) fließt J_k zu, während J_l und J_{k+1} von ihm abfließen. Es besteht also die Vektorgleichung: $J_k = J_l + J_{k+1}$, was im Diagramm zu Fig. 7 dargestellt ist. Der Gangunterschied zwischen den beiden unter sich gleichen Stromstärken J_k und J_{k+1} ist $2\pi/n$, also

ist $J = 2\,J \sin \frac{\pi}{n}$. Wir setzen vorläufig wieder $V = fE$ und finden wie früher leicht:

$$G_n = \frac{4\,\varsigma\gamma\,L^3 f^1 W \sin^2 \frac{\pi}{n}}{p\,V^3}.$$

Das Vektordiagramm der Spannungen kann man sich aus Fig. 6 dadurch entstanden denken, daß man Vektor 2 durch Parallelverschieben an Vektor 1 ansetzt (Fig. 8), dann Vektor 3 an Vektor 2 usw. Es entsteht ein Kreispolygon (gleiche Seiten

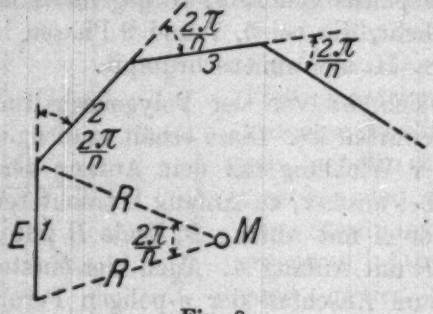


Fig. 8.

und gleiche Winkel), dessen Radius wir R nennen wollen. Der Zentriwinkel ergibt sich auf Grund einfacher Überlegung zu $2\pi/n$. Es ist dann

$$R = \frac{E}{2 \sin \frac{\pi}{n}}.$$

Der größte Abstand zweier Ecken ist, wenn n ungerade:

$$V = 2\,R \sin \frac{n-1}{2} \frac{\pi}{n} = 2\,R \cos \frac{\pi}{2n}$$

$$= E \frac{\cos \frac{\pi}{2n}}{\sin \frac{\pi}{n}} = \frac{E}{2 \sin \frac{\pi}{2n}},$$

$$\text{daher} \quad f = \frac{1}{2 \sin \frac{\pi}{2n}}$$

und, wenn n gerade:

$$V = 2R = \frac{E}{\sin \frac{\pi}{n}}.$$

Es wird also für ungerade n:

$$G_n = \frac{4\varsigma\gamma L^2 W}{p V^2} \cos^2 \frac{\pi}{2n} = G_1 \cos^2 \frac{\pi}{2n}$$

und für gerade n:

$$G_n = \frac{4\varsigma\gamma L^2 W}{p V^2} = G_1 .$$

Es besteht also in dieser Beziehung kein Unterschied gegenüber der Sternschaltung. Auf den Einfluß nicht sinusförmiger Spannungskurven und ungleichmäßiger Belastungen in den verschiedenen Abteilungen bei Stern- und Polygonschaltung einzugehen, dürfte hier zu weit führen.

Ein Wort aber noch über die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Stromstärke. Sie ist bisher nicht in Betracht gezogen; geschieht es aber, so würde von der Gleichung:

$$W = n E J \cos\varphi, \quad \text{also von} \quad J = W/n E \cos\varphi$$

auszugehen sein. Es würde also in allen Ausdrücken für das Kupfergewicht der Fernleitung der Faktor $\cos^2\varphi$ im Nenner erscheinen. Die Vor- oder Nachteile der einzelnen Systeme gegen einander bleiben unberührt. Da aber z. B. ein $\cos\varphi = 0{,}8$ beim Betrieb von Asynchronmotoren keineswegs ungewöhnlich niedrig ist, aber eine Vermehrung der Verluste oder eine Verstärkung der Leitungen um 56 v. H. bedingt, so ist zu erkennen, welchen Wert die Regelung der Phasenverschiebung hat, und wie sie bei Überlandzentralen heute die Tagesfrage bildet.

Vorstehende Ausführungen haben gezeigt, daß, soweit die Fernleitung in Frage kommt, *kein System dem dreiphasigen überlegen ist.* Bezüglich der Ausnützung der Maschinen liefern höhere Systeme allerdings etwas bessere Ergebnisse, aber nicht in dem Maße, daß ihre Einführung deshalb gerechtfertigt erscheinen könnte. Wo innerhalb einer Unterstation die Aufgabe gestellt ist, Dreiphasenstrom in Gleichstrom umzuwandeln, hat man aber stellenweise mit Vorteil dreiphasigen hochgespannten Strom mittelst des Transformators zunächst in sechsphasigen Niederspannungsstrom verwandelt, um diesen dann durch einen Sechsphasenmotor, der eine Gleichstrommaschine antreibt, in Gleichstrom umzusetzen.

(Eingegangen 3. März 1922.)

4. *Über al Kindî's Schrift über Ebbe und Flut*[1]; *von Eilhard Wiedemann.*

Die arabisch schreibenden Gelehrten zeichnen sich zum Teil durch eine sehr große Vielseitigkeit aus, so Ibn Sînâ, der Avicenna des Abendlandes, der gleich groß als Mediziner wie als Philosoph war und Ja'qûb b. Isḥâq al Kindî († um 865[2]), der den Ehrentitel, der Philosoph der Araber führt und sich eingehend mit den verschiedensten naturwissenschaftlichen Fragen beschäftigt hat. Er steht dabei naturgemäß stark unter dem Einfluß von Aristoteles. In derselben Handschrift, aus der ich in der Elster und Geitel-Festschrift seine Arbeit über die Farbe des Himmels veröffentlicht habe, findet sich eine andere über Ebbe und Flut, von der ich den ersten allgemeinen Teil mitteilte. Zunächst werden die beobachteten Tatsachen selbst und ihnen verwandte angegeben und systematisiert, dann ihr Wesen erörtert und zuletzt ihre Ursachen erforscht. Interessant ist vor allem, wie die Grundlagen der freilich irrigen Theorie experimentell ge-

1) Bei der Bearbeitung hat mich, wie schon so oft, Herr Prof. Dr. Horten in Bonn, der hervorragende Kenner arabischer Philosophie, auf das Ausgiebigste unterstützt; eine Reihe von ihm herrührender Anmerkungen sind mit seinem Namen gezeichnet. Für seine Hilfe sei ihm auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

2) Zu al Kindî, vgl. E. Brockelmann, Geschichte der arabischen Literatur 1. S. 290. H. Suter, Die Mathematiker und Astronomen der Araber. Abh. zur Geschichte der math. Wissenschaften, Heft X. Nr. 45. 1900. Eine Schrift über das Instrument mit den beiden Schenkeln habe ich in meinen Beiträgen XXI$_4$ S. 294; eine astrologische im Archiv für Geschichte der Naturw. und Technik. 3. S. 224. 1912 veröffentlicht. Den Schluß der Arbeit über Ebbe und Flut habe ich Beitr. XXVII. S. 35 mitgeteilt. Die Beziehungen zwischen al Kindî und den Benû Mûsâ sind besprochen in F. Hauser, *Das Kitâb al ḥijal* (Abhandlungen zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin. Heft I. Erlangen 1922).

prüft werden. Mögen die dabei erhaltenen Resultate richtig sein oder nicht, so zeigen doch die Versuche, daß man schon damals, lange vor Roger Baco, um mit Newton zu sprechen, die Natur ebenso wie jetzt befragt hat. Ich lasse al Kindî selbst sprechen, die in Parenthese gesetzten Worte sind teils Ergänzungen des Textes, teils erklärende Zusätze[1]):

Im Namen Gottes des Allbarmherzigen; an ihn glauben wir.

Abhandlung des Ja'qûb b. Isḥâq al Kindî für einen Freund über Flut und Ebbe: Gott leite Dich zur Erlangung der Wahrheit und helfe Dir auf dem Weg ihrer schwierigen Probleme. Du frugst, Gott vollende Dein Verlangen, nach der Ursache, die Flut und Ebbe bewirkt. Du wärest, so hatte ich gedacht, bei den zahlreichen Ausführungen, die Du schon früher von mir gehört hast, im Besitze der Kenntnisse, die zum Erfassen dieses Gegenstandes ausreichen. Ich habe davon (nun) so viel aufgezeichnet, als Du meiner Ansicht nach brauchst. Bei Gott steht unser Erfolg, und auf ihn setzen wir unser Vertrauen.

Zunächst muß ich angeben, was[2]) Flut und Ebbe ist. Man bezeichnet mit diesem Namen (Flut) nur die Zunahme des flüssigen Körpers, d. h. des Wassers und zwar seine natürliche Zunahme. Diese besteht nur darin, daß es aus einem kleinen in ein großes (Volumen) übergeht, und zwar ohne eine

---

1) Im folgenden habe ich, wie auch sonst bei historischen Arbeiten, sorgfältig vermieden, die Anschauungen der älteren Zeiten mit modernen Ausdrücken wiederzugeben, da sonst ein ganz falsches Bild von den Leistungen der älteren Gelehrten entsteht. Ich zog es vor, lieber manches wohl etwas zu wörtlich zu übersetzen, als durch eine freie Übersetzung den Sinn zu verändern.

2) Die Frage nach dem Wesen (dem „Was") ist nach Aristoteles die methodisch erste bei der Untersuchung eines Tatbestandes. Darauf folgt die Frage nach dem Weshalb, der Ursache. Daß wir uns im aristotelischen Gedanken bewegen, zeigt uns auch der oben erwähnte Ausdruck: „bewirkende Ursache der Ebbe und Flut", d. h. causa efficiens, des „Woher ist die Bewegung". Die Frage nach dem „Daß", dem Tatbestande, die sonst die erste ist, erweist sich in unserem Falle als durch die Erfahrung erledigt und überflüssig. — Dem Wesen sucht auch Aristoteles durch die Analyse des Namens näher zu kommen Horten).

Zunahme der Materie.[1]) Mit diesem Namen bezeichnet man (im strengen Sinn) nur die Flut des Meeres, d. h. eben diejenige, von der Du sagst, daß sie Deine Wißbegierde reizt. Den Ausdruck Flut verwendet man aber in zwei verschiedenen Fällen: Erstens für die Veränderung (metabole, mutatio) des Wassers von einem kleineren Volumen in ein größeres, und das ist die natürliche Flut, zweitens für die Zunahme durch (neue) Materien, die zum Wasser (in irgendeiner Weise) hinzugegossen werden. Das ist die akzidentelle.[2]) Drittens Flut bei Flüssen, Talbächen (*wâdî*), und Überschwemmungen, deren Ausgangspunkt die Flüsse sind. Bei den Meeren bringen die Materien, die sich in sie ergießen, keine sichtbare Zunahme hervor, da ihre Menge im Verhältnis zu derjenigen der Meere nur gering ist. Die ersten Mengen Wassers, die in die Meere strömen, verflüchtigt die Hitze durch den Umlauf der Sonne und die Bewegung der oberen Körper[3]) (Gestirne) allmählich,

1) Die Volumenzunahme, die ohne Hinzukommen neuer Materie vor sich geht, hat die antiken Philosophen viel beschäftigt, und noch bei Thomas von Aquino (S. th. 1—2, 9. 92, 2, 1 m; 2—2, 9. 24, 5, 1 m u. oft) findet sich der Gedanke: „Die Zunahme des Volumens ist eine zweifache, eine durch Hinzufügung von Materie von außen (per additionem), z. B. die Zunahme von Nahrung, und eine andere durch Dehnung, Intensivierung, durch einen nur vom Innern der Körpersubstanz vor sich gehenden Vorgang (per intensionem sicut in rarefactione) wie in der Verdünnung und Verflüchtigung.“ Der Parallelismus zur arabischen Naturwissenschaft (aus derselben Quelle, der Lehre von der auxesis bei Aristoteles) ist sehr beachtenswert (Horten).

2) Der Ausdruck: „akzidentell“ kennzeichnet den Sinn des Ganzen. Dem Akzidenz steht die Substanz, das Wesen gegenüber. Die „natürliche Flut“ ist also eine solche, die sich aus dem Wesen des Wassers selbst ergibt, ohne daß neue Wassersubstanz hinzugegossen wird. Die akzidentelle geschieht durch eine additio (Thomas), durch ein Hinzutreten neuer Substanz von außen (Horten).

3) Daß die Planeten die „hohen Personen“ genannt werden, ist eine Erinnerung an die Göttlichkeit der Planeten, die noch im Koran leise anklingt (Sure 71, Vers 22, Sure 53 nach Ṭabarî I, 1192 f „die höchsten Kraniche“ genannt). Die Superponierung der Kulturschichten wird dabei deutlich. Die ältere polytheistisch-astrale wird beibehalten, indem sich im Laufe der Entwicklung die monotheistische über sie lagert. Die dadurch entstehenden Widersprüche werden infolge von Gewöhnung nicht empfunden. Daß al Kindî an die Astrologie geglaubt hat, ist bekannt (Horten). Vgl. hierzu E. Wiedemann, Archiv für Geschichte d. Naturwiss. usf. 3. S. 224. 1912.

so daß sie zu Dampf werden, sich zu Wolken verdichten und in Regen, Schnee, Hagel verwandeln, um so zu der Erde zurückzukehren und wieder in das Meer zu fließen, und zwar immer in diesem Kreislaufe so lange, als die Welt besteht. Andere Materien werden von außen hinzugegossen. Sie stammen von den Dingen, die wir besonders aufgeführt haben, und kommen von Orten her, die auf der Erde hoch gelegen sind, und aus Dämpfen. Sie rufen eine Zunahme des Wassers, eine „Flut", hervor in den Flüssen, in gewöhnlich trockenen Flußtälern (den *wâdī's*), Tälern, bei Überschwemmungen, Quellen und Orten, wo das Wasser stagniert (ḥisj). Daher ist es klar, daß die beobachtete Flut in den Tälern, Überschwemmungen, Flüssen und Brunnen nur auf der Zunahme des Wassers durch neue Materien in ihnen beruht, die sich in dieses ergießen (also eine „akzidentelle", keine „wesentliche" Flut ist). Die Zunahme des Wassers in Quellen hat zwei Gründe. Der eine ist, daß dieses von oben herabkommende neue Wasser in die Erde eindringt, und daß die inneren Hohlräume der Erde es fortleiten; denn die Erde hat Hohlräume, nämlich Täler, in ihrem Innern, ähnlich den Adern in den Leibern der Tiere, in denen das Blut fließt. Dann tritt das Wasser an irgendeiner Stelle heraus und kommt dort zum Vorschein, und zwar in einer der zwei Arten; entweder sickert es in ein äußeres (sichtbares) oder in ein im Inneren befindliches Bassin. Handelt es sich um ein äußeres Bassin, so heißt es Quelle (*'ain*); in diese fließt das Wasser tropfenweise; handelt es sich um eine im Inneren befindliches, so gelangt eine mit Geschick angelegte Grube bis zu ihm, dann heißt es *qulb* (Brunnen). Erscheint in ihr das Wasser erst als durchsickerndes und dann als quellendes Wasser, so heißt diese Stelle wasserhaltiger Boden (*ḥizj*). Dieser Boden (Brunnen) kann von zweierlei Art sein. Befindet er sich nahe an der Erdoberfläche, so heißt er, ohne daß man an der Bezeichnung etwas ändert, wasserhaltiger Boden, kurzweg (*ḥisj*). Liegt er von der Erdoberfläche weit entfernt, so heißt er Brunnen (*raktja*). Sind diese Brunnen voneinander getrennt und stehen sie einzeln für sich, so heißen sie einfach Brunnen (*raktja*). Sind sie in größerer Zahl vorhanden und verbindet man den einen mit dem anderen durch Löcher (unterirdische Kanäle), so daß das Wasser von allen

zusammenfließenden sich in einem Brunnen (*raktja*) sammelt, so heißt dieses (System) *fâqir*).[1]) Diese *fâqir* fließen manchmal auf der Erdoberfläche dahin, falls dieses *raktja*-System seinen Ausgangsort in einem Brunnen hat, der sich an einem höher gelegenen Orte befindet, dann zu einem tiefer gelegenen herabsteigt und die (zu bewässernde) Erdoberfläche etwas tiefer liegt als die Oberfläche des Wassers in dem größten Brunnen, der seinerseits von allen Brunnen gespeist wird. Manchmal strömt das Wasser aber nicht auf der Erdoberfläche dahin, dann muß es mit Eimern heraufgeholt werden. Die Brunnensysteme, die reichlich Wasser enthalten, das während des ganzen Jahres ohne Unterbrechung vorhanden ist, heißen Quellbrunnen (*sûdum*) und immerfließendes Wasser (*'idd*); man nennt metaphorisch (uneigentlich) das Fließen (die Ströme) dieser austretenden (hervorsickernden Wasser) „Quellen" (*'ain*). Die eigentlichen Quellen bilden die andere (zweite) Art. Diese sind die Spalten, die aus den Hohlräumen im Erdinnern hervorbrechen (und in denen dann die Gewässer zutage treten).

Diese Hohlräume der Erde empfangen das Wasser in zweierlei Art. Die eine ist die eben angegebene. Das Wasser kommt von oben (aus der Atmosphäre) herab und gelangt durch Einsickern in das Erdinnere. Bei der zweiten dringt das Wasser von der Erdoberfläche durch Klüfte und Höhlen zu Hohlräumen im Erdinnern, d. h. zu den *wâdis* (Tälern mit inneren Gängen), die sich dort befinden. Ebenso tritt das Wasser auf zweierlei Art aus, einmal sickert es heraus und zweitens tritt es aus Spalten hervor, dann fließt und strömt es über die Erde. Diese werden genannt: Quellen des Sprudels (Springbrunnen, *fawwâra*) und des Wasserfalls (*charrâra*). Was sich aber von ihnen in die Erde verliert, ist das, was ursprünglich auf der Erdoberfläche floß.[2]) Der Wasserfall ist Wasser, das von oben herabstürzt. Dabei hört man bei seinem Strömen ein Geräusch, ein Gemurmel. Von allen Quellen bringt er

---

1) *Fâqir* bedeutet sowohl „Brunnen", als auch in bestimmten Fällen „Bewässerungskanal".

2) Man könnte auch übersetzen: „Das Wasser, das aus ihnen hervorsprudelt (*fâ'ir*), war vordem auf der Oberfläche der Erde ein Bach". D. h. die Springbrunnen speisen sich aus Bächen, die an einem gegebenen Punkt in der Erde verschwinden (Horten).

den größten Nutzen, wenn es sich (bei den miteinander verglichenen Bächen) um eine gleich große Wassermenge handelt; denn er (gelangt) in sein Bett mit Eile (und daher mit Kraft, die sich nutzbar verwenden läßt). Dann befindet er sich auf der Erde (in seinem Flußbett) und ist edler als das (übrige) herabfließende Wasser, da er sich bei seinem Lauf so lebhaft bewegt.

Im Innern (den Hohlräumen) der Erde befindet sich das Wasser in zweierlei Art, entsprechend zwei Ursachen für sein Auftreten. Mit der einen verhält es sich so, wie wir das beschrieben haben; bei der anderen haben wir es mit einer Umwandlung im Innern des Wâdîs zu tun.

Wird die Oberfläche der Erde heiß, so wird ihr Inneres kalt, da sich (in dieser Weise) die Eigenschaften an entgegengesetzten Orten verteilen[1]), wie wir dies an einer anderen Stelle unserer Ausführungen und Darlegungen festgelegt haben. Dann kühlt sich (die Eigenschaft im Erdinnern) sehr stark ab und die Luft verwandelt sich darauf in den *wâdîs* in Wasser. Luft und Wasser haben ja die gleiche passive Qualität, nämlich die Feuchtigkeit und die entgegengesetzte aktive, nämlich Wärme (in der Luft) und Kälte (im Wasser). Wird aber die Luft in einen kalten Körper verwandelt und verschwindet (so) die Wärme (aus ihr), so wird sie zu einem kalten und feuchten Element; das ist aber das Wasser. Bei einem tiefen Brunnen kann dasselbe eintreten. Gelangt man beim Graben eines solchen zu einem sandigen Ort, der süß (d. h. nicht salzig) ist

1) Die beiden klassischen Eigenschaftspaare: heiß-kalt, feucht-trocken, befinden sich an den „konträren" Orten, da sie selbst konträr sind. Ist also das Heiße und Trockene oben (in einem *Wâdî* z. B.), dann befindet sich das Kalte und Feuchte unten (in den Hohlräumen der Erde unterhalb der *Wâdîs*) und wirkt auf die Luft im *Wâdî* zurück, aus ihr die Hitze vertreibend. Sie wird dadurch ein kaltes und feuchtes Element, d. h. verwandelt sich in Wasser (Horten). Man kann die Entwicklungen von al Kindî auch mit dem Antiperistasisprinzip in Verbindung bringen, das nach Kristine Meyer folgendermaßen ausgedrückt werden kann. „Bei Wärme und Kälte findet eine Steigerung der ihnen eigentümlichen Eigenschaften statt, wenn sie von ihrem Gegensatz, d. h. die Wärme von der Kälte und umgekehrt umgeben sind" (vgl. K. Meyer, Zur Geschichte der Antiperistasis, Ostwalds Ann. der Naturphilosophie 3. S. 143 und die Entwicklung des Temperaturbegriffes, Die Wissenschaft, Heft 48, S. 3).

oder zu einem steinigen Ort, dessen Beschaffenheit sich nicht in eine schwefelige, alaunartige oder ähnliche umgewandelt hat, die auf Hitze hindeutet, oder gelangt man dabei zu einem Ton, der anzieht und stinkt, und wird die Kälte an der Stelle, bis zu der man beim Graben gelangt ist, heftig, so verwandelt sich die an ihr befindliche Luft in Wasser. Manchmal kann man dies mit dem Sinn beobachten (d. h. nicht nur erschließen), wenn man in der Tiefe des Brunnens (*qulīb*) eine *Ṭargahâra* (eine tiefe Schale)[1]) oder ein ähnlich gestaltetes Gefäß aufstellt. Läßt man das Gefäß hinab und sammelt sich (auf ihm) im Brunnen das Wasser als Schweiß (in Tropfen), so weiß man, daß das Wasser durch die Umwandlung der Luft entstanden ist. Sie hat sich in seinem Innern gerade so wie an seiner Außenseite umgewandelt. Läßt man das Gefäß hinab (und zwar so), daß es auf dem Wasser schwimmt (und findet sich dann in seinem Innern Wasser), so weist dies (möglicherweise) darauf hin, daß Wasser (in das Gefäß) hineinspritzt und einsickert und zwar in Spritzern; dabei befindet sich der obere Teil (des Gefäßes) stets oberhalb der Wasseroberfläche und es schwimmt weiter (d. h. es tritt nicht so viel Wasser ein, daß es untersinkt). In diesem Fall tritt in dem Innern des Gefäßes keine Umwandlung ein. Manchmal aber verwandelt sich, wenn man das Gefäß herabläßt, etwas in seinem Innern von dem Wasser, es (d. h. aus der Luft) entsteht Wasser und zwar auch dann, wenn das Gefäß auf dem Wasser des Brunnens schwimmt; dabei muß dessen Tiefe größer als die Höhe des Gefäßes sein. Dann weiß man, daß dies (d. h. das Auftreten von Wasser im Innern des Gefäßes) zwei Ursachen nebeneinander hat; einmal gelangt das Wasser des Brunnens in merklichem Betrage hinein und zweitens wandelt sich zu gleicher Zeit die (in dem Gefäße enthaltene) Luft um. Indes spielt das Eindringen des Wassers eine größere Rolle (oder geschieht in größerem Maßstab) als die Umwandlung.

Man kann auch sinnfällig auf der Oberfläche der Erde beobachten, wie sich infolge heftiger Kälte Luft in Wasser

1) Die *ṭargahâra* ist eine tiefe Schale, die in der mannigfachsten Weise bei Wasseruhren Verwendung findet (vgl. E. Wiedemann u. F. Hauser, Die Uhren im Bereich der muslimischen Kultur. Acta der Leopol. Akad. 100. Nr. 3. 1918, an verschiedenen Orten).

verwandelt. Dazu nimmt man eine Glasflasche, stopft sie vollständig mit Schnee voll und verschließt sorgfältig ihr Ende; hierauf bestimmt man durch Wägen ihr Gewicht. Nun setzt man sie in einen Becher (Topf), dessen Wände nahe an ihrer Oberfläche liegen (nachdem man diesen vorher gewogen hat). Auf der Oberfläche der Flasche verwandelt sich die Luft (in Wasser) und erscheint auf ihr wie der Schweiß (als Tropfen) bei den großen (porösen) Krügen (*qulla*)[1]), so daß sich eine ansehnliche Menge dieses Wassers allmählich im Innern des Bechers sammelt. Dann wiegt man das Gefäß (die Flasche), das Wasser und den Becher zusammen; man findet deren Gewicht größer als zuvor (das beweist die Umwandlung).

Einige Schwachköpfe sind der Ansicht, daß der Schnee aus dem Glase ausschwitzt (aussickert; dabei ist aber zu beachten), daß das Wasser, das doch feiner als der Schnee ist, leichter einen Weg findet (feinere Wege geht) und wärmer als der Schnee bei seiner Trockenheit ist, nur schwierig durch irdene (unglasierte) Gefäße dringt, es sei denn, daß diese porös und neu sind.[2]) Es gibt aber keinen Kunstgriff, durch den man das Wasser jemals durch Glas hindurchtreiben kann, so daß es auf der anderen Seite zum Vorschein kommt. Wie soll da durch das Glas der dichte, kalte, zusammengepreßte Körper (der Schnee) hindurchgehen können?!

Wir haben damit die Flut behandelt, welche durch (neu hinzutretende Mengen der) Materie entsteht (die „akzidentelle" Flut). Die natürliche, auf dem Wesen des Körpers beruhende Flut ist diejenige, die nicht durch hinzutretende Materie erzeugt wird, d. h. sie ist die Zunahme des Körpers (Volumens) des Wassers auf natürlichem Wege (durch die Natur des Wassers bedingte), die nicht dadurch hervorgerufen wird, daß Wasser (zu dem ursprünglichen in irgendeiner Weise) hinzugegossen wird, sondern dadurch, daß (an dem vorhandenen

---

1) Unter der „*qulla*" versteht man ein poröses Tongefäß, durch dessen Poren das Wasser austritt. Durch seine Verdunstung kühlt das ganze Gefäß sich ab.

2) Bei alten irdenen Gefäßen schließen sich allmählich die Poren durch Schmutz und sie werden für das Wasser undurchlässig.

Wasser) eine Umwandlung eintritt. Dies[1]) tritt bei einer Erhitzung der Körper ein, sonst aber nicht. Jeder Körper, der erhitzt wird, bedarf eines weiteren (größeren) Raumes und jeder Körper, der abgekühlt wird, bedarf eines engeren (kleineren) Raumes. Das läßt sich mit einem Instrument sinnfällig nachweisen. Wir können es handgreiflich feststellen und vor aller Augen aufweisen.[2]) Man stellt eine umgekehrte Flasche oder etwas Ähnliches aus Glas in ein Glasgefäß (mit Wasser), das die Gestalt desjenigen Gefäßes hat, das man in den Bädern benutzt, und zwar so weit, daß das Ende der Flasche bis unter die Wasseroberfläche herunterreicht. Man beobachtet sie. So oft die Luft wärmer wird, tritt ein Brodeln des Wassers durch die Luft ein, die von der in der Flasche befindlichen Luft austritt; das geschieht, wenn sich die Luft in einen höheren Wärme(-grad) verändert im Verhältnis zu demjenigen, den sie ursprünglich, nämlich beim Eintauchen des Instruments, hatte. Deshalb nimmt ihr Körper ein größeres Volumen an. Dazu bedarf aber die Luft eines größeren Raumes. Sie drückt daher auf das in dem Gefäß befindliche Wasser und durchdringt es nach außen; dabei entstehen kleine Bläschen wie beim Brodeln, entsprechend der Größe der Veränderung der Luft zu größerer Hitze. Wird die Luft dagegen kälter, verglichen mit dem Zustand, in dem sie sich zu der Zeit, als sie heiß war, befand, so zieht sie sich zusammen und muß einen engeren Raum einnehmen. Ihr Körper (Volumen) wird dann kleiner und muß das Wasser nachziehen, damit dieses diejenigen Stellen ausfüllt, an denen, ehe die Erhitzung eintrat, der Teil (der Luft) sich befand, der dann austrat, wobei er das Wasser zerteilte. Deshalb sieht man mit dem Auge (nicht nur theoretisch) das Wasser emporsteigen, nämlich in dem Hals der Flasche, in dem es über die äußere Fläche nach

---

1) Wörtlich: „Dieses Akzidenz". Die Aristotelessche Umwandlung (metabole) wird demnach als eine der Eigenschaften hier aufgefaßt, nicht als eine des Wesens. Wenn die hier behandelte Flut trotzdem als eine „wesentliche" bezeichnet wird, so liegt das darin, daß sie aus der „Wesenskraft" des Wassers entstehend gedacht ist (Horten).

2) Es handelt sich um einen bekannten, z. B. auch von Philon, in seinen Pneumatika beschriebenen Versuch.

oben hinausgeht, so daß kein leerer Raum entsteht. In der Welt gibt es nämlich keinen leeren (körperfreien) Raum (horror vacui). Verläßt ein Körper einen Ort, so zieht er infolgedessen den ihm benachbarten Körper nach sich hin und (zwar) auch nach einer Seite, die der natürlichen Bewegung dieses Körpers entgegengesetzt ist, falls nämlich der leere Raum sich auf der entgegengesetzten Seite befindet (d. h. oberhalb des Körpers), nämlich der, nur nach einer von den beiden[1]) in Frage kommenden Seiten, sich befindende leere Raum, nicht der leere Raum schlechthin.

Aus dem, was wir ausgeführt haben, ergibt sich, daß, wenn die Körper heiß werden, ihr Volumen größer wird, und daß sie bei ihrer Abkühlung ein kleineres Volumen erhalten. Wir haben hierüber die Auseinandersetzung vorausgeschickt. Jetzt geben wir an, welches die Ursache ist, die die Luft und das Wasser erhitzt und welches die Ursache ist, die sie abkühlt. Wir lehren also: Die Erwärmung der Erde, der Gewässer, der Luft tritt ein auf Grund der Bewegung der in der Höhe befindlichen Körper (*aschchâs*, d. h. der Wandelsterne und deren Sphären), die sich über sie hinbewegen, nämlich durch die kreisförmige Bewegung. Wir nehmen ja wahr, daß alle Gegenstände, wenn sie sich über einen Gegenstand hinbewegen, diesen erhitzen, so, wenn in dieser Weise Feuer erzeugt wird (sei es durch Schlagen, sei es durch Reiben zweier Stücke Holz aneinander). Wir finden, daß, wenn Holz auf Holz schnell bewegt wird, Feuer auftritt. Dasselbe beobachten wir bei Steinen, dem Eisen und sonstigen weichen Körpern (d. h. Körpern, von denen sich Teile ablösen). Das Feuer wird nur aus dem Feuer herausgeschlagen (herausgeholt), und zwar aus dem Feuer, das „potentia" in dem Körper enthalten ist;

---

1) Es gibt drei „Seiten"-Paare, d. h. konträre Richtungen (*giha*): oben-unten, rechts-links, vorn-hinten. Wenn die Schwerkraft den Körper nach unten zieht, so zieht der horror vacui ihn dennoch in der Tat nach oben, da sonst dort ein „Leeres" entstehen würde. Das „absolute" (*muṭlak*) Leere ist das abstrakte, nicht durch eine bestimmte Richtung determinierte. Diesem steht das „konkrete", individuelle Leere gegenüber, das hic et nunc durch Hinweis (*ischâra*) aufgewiesen werden kann (Horten).

es entsteht entsprechend der Größe der Kraft (potentia des latenten Feuers) in dem Körper, der das Feuer bewirkt.[1])

Ist der erste Körper groß und ist die Bewegung und die Kraft (Potenz) des wirkenden Körpers heftig, so wird das Feuer so deutlich sichtbar, daß man es gleichzeitig mit dem Licht (trotz des Lichtes) der Sonne und der Gestirne („der leuchtenden Körper") sehen kann. Bei kleinen Gegenständen und, wenn seine (des wirkenden Körpers) Kraft schwach ist, bleibt die Erscheinung verborgen und bleibt bei dem Licht der Sonne und der Gestirne unsichtbar, ist aber in der Dunkelheit sichtbar. Wenn wir ferner einen schwachen (weichen) Körper in der Dunkelheit ausleeren, tritt das Feuer auf, so man es manchmal erblickt, so wenn man z. B. ein Kleid ausklopft (ausschüttelt) oder es mit der Hand durch eine schnelle Bewegung abwischt oder auch ebenso verfährt mit *wabr*[2]) (den weichen Haaren von Tieren, aus denen die Zelte bereitet werden), oder einem der Tiere, die dem *wabr* ähnliche Haare haben. Schon bei den Bewegungen an diesen weichen Körpern tritt Feuer auf, geschweige denn, wenn man harte Körper abwischt.

Wir beobachten ferner, daß die schnell bewegten Gegenstände und vor allem die sich kreisförmig bewegenden[3]), eine

---

1) Das Feuer ist in einer doppelten Potenz (dynamis) in Körpern enthalten, sowohl in dem schlagenden (und reibenden), als auch in dem geriebenen. Aus dem Zusammenwirken dieser beiden Potenzen entsteht das Feuer, indem als seine eigentliche Ursache (*fâ'il*, causa efficiens), der schlagende Körper gilt. Eine Unklarheit entsteht dadurch, daß *qûwa* zugleich Kraft bedeutet, mit der z. B. der eine Körper auf den anderen schlägt, als auch den latenten, potentiellen Zustand, den das noch nicht entzündete Feuer im Körper hat. Die Übersetzung sucht diese Zweideutigkeit des Originals wiederzugeben. Ein Widerspruch ist zwischen beiden nicht vorhanden (Horten).

Über philosophische Anschauungen über das Feuer gibt die Philosophie des Abû Raschîd (um 1068) (herausgegeben von M. Horten, S. 38 u. 92) Aufschluß. Sie enthält überhaupt eine Fülle interessanter philosophischer Betrachtungen über naturwissenschaftliche Fragen.

2) Man hat es hier offenbar mit elektrischen Lichterscheinungen zu tun.

3) Mit der kreisförmigen Bewegung wird später die des Himmels verglichen, bei der der obere Teil des Luftbereiches, der den unteren der Mondsphäre berührt, durch die Bewegung der letzteren erhitzt wird.

für die Sinne wahrnehmbare Hitze annehmen. Die Teile der Luft, die ihnen zunächst liegen, werden (dabei) erhitzt, wie wir dies bei den Instrumenten beobachten, die *chuḏrûf* (Schnurrädchen)[1]) heißen, nämlich den runden Wirteln (*falka*), Scheiben mit zwei Löchern; durch die beiden Löcher ist ein Faden gezogen, dessen beide Enden zusammengebunden sind. Auf die eine Seite der Scheibe (des Schnurrädchens) bringt man (an die Schleife des Fadens) einen Finger (der einen Hand) und auf die andere Seite einen Finger der anderen Hand. Dann wird der Faden gestreckt, bis er länger (so lang) ist, als die Enden des verbindenden Fadens (im gewöhnlichen Zustand), dann erzeugt man eine Bewegung, die das Rädchen dreht, dann zieht man mit beiden Händen zugleich. Wenn er sich dann ein wenig ausdehnt (?), läßt man etwas locker. Darauf zieht man wieder an. (Das Rädchen dreht sich dabei immer hin und her.) Dies tut man regelmäßig immer fort. Nähert man das Rädchen einer Hautstelle, aber ohne diese zu berühren, so empfindet das betreffende Glied deutlich eine Hitze.

Aristoteles, der Philosoph der Griechen[2]), gibt an, daß, wenn man mit Pfeilen (mit Spitzen) durch die Luft schießt, das Blei schmilzt, mit dem die Befestigung der Spitzen bewirkt ist. Mir schien dieser Bericht gewisse Lücken zu enthalten, da das Blei, das die Eisenteile festhält und festmacht, nicht einmal schmilzt, wenn es sich in einem Feuer ebensolange befindet, als der Pfeil Zeit braucht, um die Luft zu durchdringen. Die Luft kann aber nicht stärker erhitzen, als

1) Über das Schnurrädchen (*chuḏruf*) vgl. E. Wiedemann, Beiträge LIV, S. 309. Es dürfte sich bei der Erhitzung nur um eine solche der Faden handeln.

2) Die betreffende Stelle steht, wie mir Herr Geheimrat Diels freundlichst mitteilt, bei Aristoteles de caelo II, 7. Er führt das Leuchten der Sterne, das auf einer Erwärmung beruht, auf eine Reibung zurück. Denn die Bewegung pflegt das Holz, die Steine, das Eisen zum Glühen zu erhitzen; dann wird der obige Versuch mit dem Pfeil beschrieben. Ähnliches, im Anschluß an Aristoteles, findet sich bei Seneca Quaest. Nat. II, 57. Ovid Met. XIV, 825. — Lucan VII, 513. Lucrez VI, 178. Eine Reihe von Stellen, in denen von Erhitzung des Schleuderbleies die Rede ist, finden sich bei Th. Bergk, Inschriften römischer Schleudergeschosse, S. 97. 1876.

wenn sie zu Feuer wird.[1]) Ferner berührt der Pfeil in jedem Moment (Zustande) neue Teile der Luft. Ich prüfte diese Darlegung, nicht weil ich sie nur für möglich (für zweifelhaft) hielt, sondern, um einen Versuch ganz genau durchzuführen; denn etwas, was Kunde von sinnlich wahrnehmbaren Gegenständen gibt, kann nur durch eine solche Kunde widerlegt werden, und ebenso ist ihre Richtigkeit nur mittels ebensolcher Kunde nachweisbar. Ich stellte mir daher ein Instrument, wie einen Pfeil her, dessen Spitze aus Horn bestand. Ich durchbohrte diese mit durchgehenden Löchern, parallel zu der Längsrichtung des Pfeiles und stopfte das Innere der Löcher mit dünnem Blei aus. Dann schoß ich ihn mit einem kräftigen Bogen in die Luft, der Pfeil fiel dann zu Boden, dabei war kein Blei mehr in ihm. Hier liegt nicht der Fall vor, daß die Luft durch diese Löcher sich so bewegte („hindurchströmte"), daß sie eine ausgrabende Wirkung ausübte und dadurch das Blei losschälte und losriß, ohne daß sie dasselbe zum Schmelzen brachte. Auch fanden wir im Innern jener Löcher einen Geruch, und zwar den von verbranntem Horn, das mit Feuer in Berührung gekommen war.[2])

1) Feuer ist „verwandelte" Luft, d. h. Luft, in der die Eigenschaft des Kalten ausgetilgt wurde. Wenn also nicht einmal Feuer in der geringen Dauer des Pfeilschusses das Blei zum Schmelzen bringen kann, dann vermag dies noch weniger, wie es zunächst scheint, die doch kältere Luft (Horten).

Daß bei der kurzen Zeit, in der der Pfeil im Feuer ist, das Blei nicht schmilzt, liegt z. T. an der geringen zugeführten Wärmemenge und z. T. an der Ableitung der Wärme.

2) Daß bei Gewehrkugeln die kinetische Energie so groß ist, daß beim Auftreffen das Blei zum Schmelzen kommt, hat Ed. Hagenbach Pogg. Ann. 140. S. 486. 1876, experimentell nachgewiesen und theoretisch begründet. Ob beim Schießen mit Bogen und Pfeil entsprechend größere Energien entwickelt werden, bedarf jedenfalls einer besonderen Untersuchung und wird, wenn es überhaupt möglich ist, von den besonderen Umständen abhängen. In jedem Fall tritt das Schmelzen nicht durch die Erwärmung des Pfeiles durch die Reibung an der Luft ein, sondern durch die Umwandlung kinetischer Energie in Wärme beim Auftreffen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich aber in allen den obigen Fällen um unvollkommen beobachtete Tatsachen, indem eine mechanische Zerstäubung des Bleies eintrat, die dann für ein Schmelzen gehalten wurde.

Erwähnt sei, daß Ed. Hagenbach in dieser Abhandlung als erster das Wort „Wucht" für kinetische Energie eingeführt hat.

Aus dem, was wir angeführt haben, und aus zahlreichen anderen Dingen, die wir nicht aufzuzählen brauchen, da das Angeführte zur Erläuterung dessen, was wir erläutern wollten, genügt, ergibt sich, daß Bewegung Hitze erzeugt; das tritt auch ein bei der Bewegung der oberen Körper über der Erde und dem Wasser.

(Hieran schließt sich die Anwendung der obigen Entwicklungen zur Erklärung von Ebbe und Flut.)

Hervorgehoben sei, daß in diesen einleitenden Bemerkungen von der *Ebbe* nicht die Rede ist.

(Eingegangen 23. März 1922.)

---

5. *Über die Balmerserie des Wasserstoffs (zweite Mitteilung);* *von E. Gehrcke und E. Lau.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Feinstruktur der Balmerserie besteht in Doppellinien von konstanter Schwingungsdifferenz; bezüglich der Literatur über diesen Gegenstand sei auf unsere früheren Mitteilungen [1]) und auch auf Diskussionen von Herrn Sommerfeld [2]) verwiesen. Da die Feinstruktur der Balmerserie grundlegende Bedeutung für den Bau des Atoms hat, so ist eine möglichst genaue Feststellung der tatsächlichen Feinstruktur von Interesse. Die beste Beobachtung der Feinstruktur der Wasserstofflinien geschieht bei tiefer Temperatur. Nun hat Herr Merton [3]) mit Zuhilfenahme von flüssiger Luft einen Wert für die Feinstrukturkonstante von H_α erhalten, welcher größer ist als der von uns bei Zimmertemperatur gemessene, wennschon auch die neue Mertonsche Zahl den theoretischen Sommerfeldschen Wert nicht erreicht. Um dies weiter aufzuklären, haben wir ebenfalls Messungen bei tiefer Temperatur angestellt. Dabei bedienten wir uns nicht des Stufengitters, das wegen der Intensitätsverteilung der breiten Linien zur Anbringung erheblicher Korrektionen nötigt, sondern des Interferenzspektroskops von Lummer-Gehrcke, bei dem keine solche Korrektion von merklichem Betrage nötig wird; die planparallele Platte ist jedenfalls, da eine Korrektion praktisch fortfällt, für die

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 65. S. 564. 1921; Physik. Zeitschr. 21. S. 634. 1920.

2) A. Sommerfeld, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 17. S. 424. 1921; Physik. Zeitschr. 22. S. 556. 1921.

3) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) 97. S. 307. 1920.

Messung nicht völlig scharfer Linien dem Stufengitter gegenüber bequemer.

Die Versuchsanordnung war im großen und ganzen die früher von uns beschriebene[1]); die optischen Daten der planparallelen Platte sind noch einmal nachgeprüft worden. Erwähnenswert ist hier die Lichtquelle. Diese bestand aus einer in Fig. 1 dargestellten Röhre. *A* und *K* sind die Elektroden, zwischen denen die Entladung in einer U-förmigen Röhre von 2×45 cm Länge vor sich geht. Die eine (in Fig. 1 linke) Hälfte dieses U-Rohres hat eine lichte Weite von 1 cm und sendet ihr Licht nach oben auf den ebenen Spiegel *S*, wo es in horizontaler Richtung reflektiert wird. Ein großes Vakuumgefäß *V*, gefüllt mit flüssiger Luft, kühlt die mit positivem Licht leuchtenden Rohrteile auf tiefe Temperatur ab. Zum Betrieb diente, wie in unsern früheren Versuchen, ein Transformator. Das Rohr wurde beständig von frischem Wasserstoff durchspült und blieb dauernd an der Pumpe. Abschmelzen war schon deshalb nicht angängig, weil der Gasdruck des Wasserstoffs bei der Abkühlung infolge der Okklusion in dem kalten Glas sich stark vermindert.

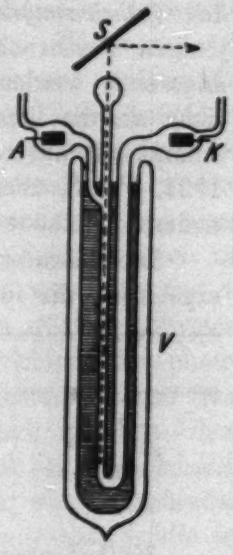


Fig. 1.

Mit dieser Lichtquelle ließen sich Interferenzstreifen von H_α, H_β, H_γ in etwa einstündiger Expositionsdauer photographieren; Fig. 2—4 (vgl. die Taf. I) sind Kopien der Originalaufnahmen in doppelter Vergrößerung und zeigen die Linien als gleichmäßige Doppellinien, wie man sie bei Zimmertemperatur in dieser Schärfe nicht erhält. Vom physikalischen Institut der Universität Hamburg[2]) konnten wir mikrophotometrische Registrieraufnahmen unserer Originalaufnahmen bekommen. In Fig. 5 (vgl. die Taf. I) ist beispielsweise eine

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Physik. Zeitschr. 21. S. 634. 1920.

2) Den Herren P. P. Koch und F. Schrader möchten wir für die Herstellung der schönen Registrieraufnahmen auch an dieser Stelle vielmals danken.

solche Registrieraufnahme von H_α wiedergegeben; man erkennt vier aufeinanderfolgende Spektren von H_α, und zwar sind hier die größeren Ordinaten den Intensitäten proportional. Dies folgt daraus, daß die Geraden, welche homologe Maxima und homologe Minima aufeinanderfolgender Ordnungen miteinander verbinden, nahezu durch denselben Schnittpunkt mit der Nullinie 00 der Schwärzungsverteilung gehen. Dies ist leicht einzusehen; wir haben also hierin ein bequemes Verfahren, aus den *Schwärzungs*kurven aufeinanderfolgender Ordnungen diejenigen auszusuchen, welche auch als *Intensitäts*verteilungen angesehen werden können. — In Fig. 5 liegt die Nullinie 00 tiefer als die tiefsten Punkte der Intensitätsverteilungen; dies stimmt mit unserer Veröffentlichung Ann. d. Phys. 65. S. 572. 1921, Fig. 5, überein, wo die Intensitätsverteilung nach einer anderen Methode aufgenommen war.

Die Ausmessung der Registrieraufnahmen lieferte Zahlenergebnisse, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	H_α	H_β	H_γ
$\Delta\lambda$	0,126	0,0712	0,0557
$\Delta\nu \cdot 10^{-9}$	8,78	8,90	8,85
$\delta\lambda$	0,031	0,024	0,018
ϑ	—97°	—82°	—120°

Es bedeuten:

$\Delta\lambda$ den Abstand der Doppellinien in Å-E.

$\Delta\nu$ den Unterschied der Schwingungszahlen pro Sekunde.

$\delta\lambda$ die gemessene halbe Breite einer einzelnen Komponente in Å-E.

ϑ die aus $\delta\lambda$ berechnete Temperatur in ° Celsius, unter der Annahme isolierter H-Atome als Träger.

Hierzu seien noch die Mittelwerte, gebildet aus obigen Zahlen für $\Delta\nu$ mit unsern sämtlichen früheren Messungen (bei einer Temperatur $\vartheta = 50°$ C) hinzugefügt:

$\Delta\nu \cdot 10^{-9}$ 8,69 8,78 8,74.

Die Messungen anderer Beobachter betreffen hauptsächlich die Linie H_α; sie sind mit den verschiedensten Spektroskopen (Gitter, Interferometer nach Michelson, Perot-

Fabry) ausgeführt und weichen stark voneinander ab[1]); der Mittelwert aller dieser von anderen Beobachtern gefundenen Werte für H_α beträgt:

$$\Delta\nu \,.\, 10^{-9} = 8{,}5.$$

Die Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$ der Komponenten ist also für H_α, H_β, H_γ dieselbe und beträgt $8{,}8 \,.\, 10^9$. Den Messungsfehler dieser Zahl möchten wir auf $\pm 0{,}1$ schätzen. Es ist wichtig, zu bemerken, daß diese Genauigkeit nur erreicht werden konnte, als die Schwärzungskurve durch das *objektive* Registrierverfahren von P. P. Koch gezeichnet vorlag. Wenn man sich damit begnügt, durch *subjektives* Einstellen auf das Schwärzungsmaximum der Originalphotographie den Linienabstand zu bestimmen, so sind beträchtliche, auf physiologischen Gründen beruhende Messungsfehler unvermeidlich. Auch wenn es sich um so scharfe Linien wie die hier erhaltenen handelt, kommen diese Störungen erheblich in Betracht; die Fehler können bei *scharfen* Linien sogar größer werden als bei verwaschenen, da die Kontrasterscheinungen im ersten Falle stärker auftreten. — Der Einwand, daß Vorgänge bei der Entwicklung der photographischen Platten die Orte der Intensitätsmaxima verschoben haben könnten, erledigt sich durch folgende Überlegungen: Erstens ist nicht ersichtlich, daß bei *symmetrischer* Intensitätsverteilung der Komponenten, wie wir sie gefunden haben, die Orte der Maxima durch Konzentrationsgefälle im Entwickler verlagert werden können. Zweitens ist zu erwägen, ob durch Zusammenschrumpfen der Gelatine eine ganze Komponente zu der ihr benachbarten hinübergezogen worden sein kann. In einem solchen Falle würden aber bei verschieden großen und verschieden stark belichteten Originalaufnahmen Unterschiede hervortreten müssen. Eine einzige Aufnahme mit der planparallelen Platte liefert stets, wie auch die Figuren 2—4 zeigen, eine Reihe verschieden großer, verschieden lichtstarker Linien der verschiedenen Ordnungen; es hat sich aber kein Gang der Zahlenwerte für $\Delta\nu$ in den verschiedenen Interferenzordnungen gezeigt. Auch haben unter verschiedener Vergrößerung aufgenommene Originalplatten, wobei

1) Vgl. die Zusammenstellung der Literatur Physik. Zeitschr. 21. S. 634. 1920.

die Abstände zweier Interferenzordnungen zwischen 4 mm und weniger als 1 mm schwankten, keine Schwankungen der Werte für $\Delta\nu$ ergeben.

Die erhaltenen Ergebnisse sind nun im Zusammenhang mit theoretischen Gesichtspunkten zu erörtern:

1. Die gemessene Größe $\Delta\nu \cdot 10^{-9} = 8{,}8$ unterscheidet sich von der theoretischen Feinstrukturkonstanten 10,95 der Sommerfeldschen Theorie um erheblich mehr, als die Beobachtungsgenauigkeit beträgt. Obwohl auch die älteren Beobachtungen, wie oben erwähnt, *im Mittel* sich dem von uns gemessenen Wert gut anschließen, jedenfalls besser als dem Wert 10,95 von Sommerfeld, so unterscheiden sich die älteren Werte untereinander noch um erhebliche Beträge. Auf Grund unserer obigen Messungen möchten wir aber nunmehr einen Zweifel an der Richtigkeit des Wertes $8{,}8 \cdot 10^9$ nicht mehr für begründet erachten.

2. Die bisher zur Aufklärung des Wertes 8,8 herangezogene Zusatzhypothese von Sommerfeld[1]), daß die Überlagerung von mehr als zwei Unterkomponenten der Linie H_α einen kleineren Wert als den theoretischen 10,95 bewirke, findet in unsern Beobachtungen keine Stütze, vielmehr sprechen die Beobachtungen zuungunsten einer solchen Auffassung.

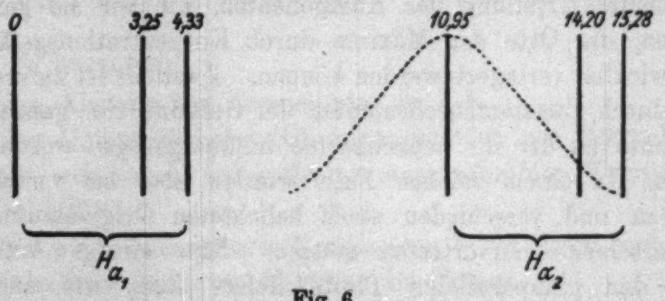


Fig. 6.

Dies mag an Fig. 6 näher erläutert werden; hier sind die sechs Unterkomponenten von H_α nach Sommerfeld gezeichnet, und außerdem für eine derselben die Intensitätsverteilung, wie sie gemäß einer Temperatur von -97^0 (siehe oben) experimentell gefunden wurde. Man sieht hieraus, daß beim Mitwirken der sechs hypothetischen Unterkomponenten eine Breite

1) Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1921. S. 346.

jedes Linienkomplexes H_{a_1} und H_{a_2} erzielt werden müßte, welche größer ist, als tatsächlich beobachtet. Um den Wert 8,8 für $\Delta\nu$ herauszubringen, ist vor allem die Mitwirkung der Unterkomponente von H_{a_2} nötig, die in Fig. 6 mit 10,95 bezeichnet ist; gerade diese aber wird, wie gesagt, *ausgeschlossen*, weil sie eine den Beobachtungen widersprechende Breite von H_{a_2} bedingen würde. Der weitere Umstand, daß diese Komponente eine *verschiedene* Breite von H_{a_1} und H_{a_2} bedingen müßte, die sich hätte zeigen müssen, kommt hinzu: die beiden Komponenten H_{a_1} und H_{a_2} sind aber symmetrisch gebaut und von gleicher Breite. Endlich würde die Sommerfeldsche Hypothese erfordern, daß mit steigender Gliednummer die Größe $\Delta\nu$ wächst, da die Unterkomponenten der Doppellinien immer näher aneinanderrücken. Demnach sollten die Messungen für H_α, H_β, H_γ einen Gang von $\Delta\nu$ zeigen; aber dies ist nicht der Fall, $\Delta\nu$ ist konstant $= 8{,}8$ für H_α, H_β, H_γ, und nähert sich der theoretischen Größe 10,95 nicht an.

3. Eine andere Feinstrukturtheorie als Herr Sommerfeld hat Herr Silberstein[1]) aufgestellt. Auch für diese sind die Beobachtungen nicht günstig. Besonders spricht die Tatsache, daß die wirklichen Doppellinien gleiche Breite und symmetrische Intensitätsverteilung besitzen, gegen Silbersteins hypothetische vier Liniengruppen bei H_α.

4. Bemerkenswert ist noch, daß der experimentell gefundene Wert 8,8 von $\Delta\nu \cdot 10^{-9}$ gerade derjenige ist, welcher nach Lenz sich aus der Abrahamschen Annahme des *starren* Elektrons ergibt. Herr Sommerfeld[2]) hat geglaubt, seines „relativistischen" Feinstrukturwertes 10,95 ganz sicher zu sein und davon gesprochen, daß die (Abrahamsche) „Absoluttheorie an den spektroskopischen Tatsachen Schiffbruch leidet und den von ihr früher behaupteten Platz endgültig an die Relativitätstheorie abgeben muß". Unter Annahme dieser Auffassung über die Bedeutung der spektroskopischen Feinstrukturmessungen würde man aus unsern Versuchen geneigt sein, zu schließen, daß diese Versuche die Abrahamsche Theorie des starren Elektrons bestätigen.

---

1) Silberstein, Proc. Roy. Soc. A. 98. S. 1. 1921.
2) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1921. S. 373.

Die bisherige Erzeugung von Interferenzen mit Balmerlinien zum Zwecke der Untersuchung der Feinstruktur bediente sich stets des Lichts der positiven Säule. Es ist eine besondere Frage, welche Struktur den im negativen Glimmlicht erzeugten Balmerlinien zukommt. Wir haben in einer besonders konstruierten Röhre die im negativen Glimmlicht erzeugten Balmerlinien untersuchen können, und zwar das *in* Richtung der Ebene des Glimmlichts ausgesandte Licht. Es zeigte sich, daß die Balmerlinien hier viel verwaschener sind als in der positiven Säule. H_α ließ zwar Interferenzen erkennen, aber keine Doppellinie; H_β war noch verwaschener als H_α.

(Eingegangen 28. März 1922.)

Nachtrag bei der Korrektur: Ferner konnten wir mit der zuletzt genannten Röhre auch das Licht der Kanalstrahlen, dicht an der ersten Schicht des Kathodenlichts, senkrecht zur Kanalstrahlenrichtung, untersuchen. Dieses Licht enthält bekanntlich überhaupt kein Viellinienspektrum. Die Balmerlinien waren verbreitert, so daß sie keine Interferenzen mit der 0,5 cm dicken Platte ergaben.

---

6. *Über den Einfluß des Druckes auf die Brechungsexponenten einiger organischer Flüssigkeiten;*

von F. Himstedt und Irma Wertheimer.

I.

Die nachfolgende Untersuchung ist veranlaßt worden durch die Versuche, welche der eine von uns über elektrische Doppelbrechung ausgeführt hat. Für die Berechnung dieser Versuche braucht man die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck, dn/dp. Da die Versuche von Quincke und ebenso die von Röntgen und Zehnder sich nicht auf die für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten erstrecken, andererseits die letztgenannten Forscher an ihren sehr sorgfältigen Messungen gezeigt haben, daß sich die Größe dn/dp nicht mit genügender Sicherheit weder aus der Formel von Beer noch aus der von Lorentz berechnen läßt, so haben wir versucht, dn/dp direkt zu bestimmen.

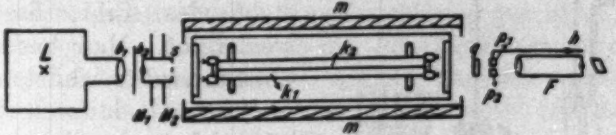


Fig. 1a.

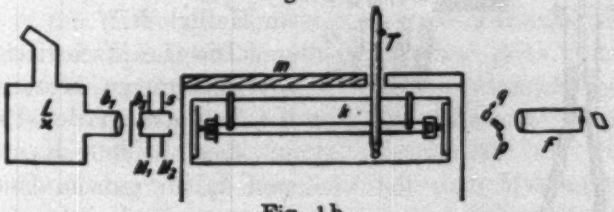


Fig. 1b.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen der von Röntgen und Zehnder nachgebildet, nur haben wir statt des Jaminschen Interferenzrefraktors das in der Handhabung sehr viel bequemere Interferometer von Loewe-Zeiss[1]) benutzt. Die Versuchsanordnung ist aus den Figg. 1a, Grundriß, und 1b, Aufriß, ersichtlich.

1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1910. S. 320.

Das Licht einer mit 3—5 Amp. brennenden Bogenlampe L mit horizontal stehender positiver Kohle wird durch das Linsensystem b_1 und b_2 hindurchgeschickt, so daß aus dem Doppelspalt s zwei schmale Bündel parallelen Lichtes austreten. Die untere Hälfte derselben geht durch die Kammern k_1 und k_2 eines 80 cm langen Röhrensystems aus Messing, durch den Kompensator, bestehend aus den beiden schrägstehenden Glasplatten p_1 und p_2, wovon p_1 durch den Hebel h mittelst Mikrometerschraube gedreht werden kann, in das Fernrohr F. Die obere Hälfte geht über die Kammern weg durch die geneigt stehende Hilfsplatte q ebenfalls in das Fernrohr F. Beide Lichtbündelpaare interferieren und erzeugen bei monochromatischem Licht das in Fig. 2 wiedergegebene Bild. Der Strich zwischen den oberen und unteren Kammerstreifen ist die Projektion der Kammerwand k. Durch den mit einer Mikrometerschraube versehenen Hebel h kann die Platte p so gedreht werden, daß die oberen Streifen genau die Fortsetzung der unteren bilden.

Fig. 2.

Wenn man vor das Okular einen Kalkspatkristall schiebt, entsteht das Bild, das Fig. 3 wiedergibt. Man beseitigt den oben mit k bezeichneten Streifen und erhöht dadurch die Meßgenauigkeit, verliert allerdings an Helligkeit.[1])

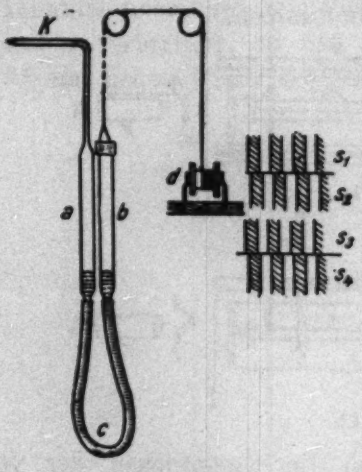


Fig. 3.

Die Hauptschwierigkeit bei den Messungen bestand darin, die Temperatur der Flüssigkeit in den beiden Kammern k_1 und k_2 im ganzen Querschnitt konstant zu halten.

Man kann sich leicht ausrechnen, daß, wenn in der Flüssigkeitskammer zwischen oben und unten eine Temperaturdifferenz von 0,01° herrscht, dann der bei Temperaturgleichheit vertikal stehende Interferenzstreifen sich so schräg legt, daß sein oberes Ende gegen das

1) Himstedt, Ann. d. Phys. 48. S. 1061. 1915.

untere um mehrere Streifen verschoben ist. Bei CS_2, wo der Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten allerdings sehr groß ist, ca. 0,0008, bewirkt eine Temperaturdifferenz von $0{,}01^0$ einen Unterschied $n_1 - n_0 = 8 \cdot 10^{-6}$ und das muß gleich sein $x \cdot \lambda/l$, wo l die Rohrlänge 80 cm, $\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ und x die Anzahl der Streifenverschiebung in Wellenlängen.

Daraus ergibt sich für $t = 0{,}01^0$ C, $x > 10$.

Die Flüssigkeitskammer bestand aus einem 80,138 cm langen Messingrohre von rechteckigem Querschnitt, das durch eine eingelötete Zwischenwand der Länge nach in zwei gleich große Abteilungen geteilt war. Dasselbe lag auf zwei Messingklötzen in der Mitte eines großen Eisenkastens, der mit Wasser gefüllt war und dieser war in eine große Kiste eingesetzt und in dieser rings mit Watte umgeben, so daß nur der Weg für die Lichtstrahlen freigelassen war. Die obere Hälfte der beiden parallelen Lichtbündel geht somit durch Wasser, die untere Hälfte durch die in den Kammern befindliche Flüssigkeit. Die ganze Apparatur war in einem ganz unter der Erde gelegenen sehr großen gewölbten Kellerraume ohne Fenster aufgestellt. Die kleine Bogenlampe stand weit ab von dem Interferometer und letzteres war durch doppelwandige Blechschirme noch besonders gegen etwaige Wärmestrahlung geschützt. Die Lichtstrahlen gingen, bevor sie in das Interferometer eintraten, durch eine dicke Wasserschicht. Andere Lampen wurden in dem Raume nicht gebrannt außer einer kleinen Glühlampe, die nur so lange brannte, wie jeweils für die Ablesung des Manometers mit Hilfe des Kathetometers erforderlich war.

Die beiden Flüssigkeitskammern wurden stets mit derselben Flüssigkeit gefüllt. Die eine wurde verdampfungsdicht abgeschlossen, so daß sie nur durch eine sehr enge Kapillare mit der Außenluft kommunizierte, die andere, die Druckkammer, stand durch eine Kapillare mit dem Manometer in Verbindung. Durch Heben oder Senken des Schenkels *b*, vgl. Fig. 3, mit Hilfe der gebremsten, in jeder Stellung fest stehenbleibenden Rolle *d* konnten die gewünschten Druckänderungen hervorgebracht werden.

Als Lichtquelle wurde für die *D*-Linie eine kleine Bogenlampe besonderer Konstruktion[1]) verwendet, deren Kohlen

1) Die Lampe wird demnächst von Hrn. Dr. Lyon beschrieben werden.

mit Glaubersalz gespickt waren. Für rotes und grünes Licht wurde eine kleine Bogenlampe mit horizontal stehender positiver Kohle benutzt und mit Hilfe Zeiss'scher Filter und einer Kupfersulfatlösung Licht ausgefiltert, dessen Schwerpunkt bei 653 $\mu\mu$ (690—640) und 543 $\mu\mu$ (563—523) lag.

Die einzelnen Versuche verliefen in folgender Weise: Nachdem mit Hilfe des Kompensators die Interferenzstreifen, welche durch die Versuchsflüssigkeit gebildet werden, so eingestellt waren, daß sie die genaue Fortsetzung der Interferenzstreifen bildeten, welche im Wasser gebildet sind und so zu sagen als unveränderliche Nullpunktsmarke dienen, wurde mit dem Kathetometer der Stand des Hg im Manometer abgelesen. Sodann wurde durch ganz langsames Drehen der Rolle der Druck im Laufe von etwa 5 Minuten so weit gesteigert, daß eine bestimmte Zahl von Streifen, 6—14, an der Nullmarke vorbeiwanderten. Die größte Druckänderung, die hierzu erforderlich war, betrug nur 18 cm Hg und es war deshalb möglich, diese geringe Druckänderung so langsam vorzunehmen, daß die Kompressionswärme Zeit hatte, sich auszugleichen. Ein außerordentlich scharfes Kriterium war, daß die Streifen vollkommen gerade blieben. Zeigte sich eine Neigung der Streifen, so wurde der Versuch abgebrochen. War die gewünschte Anzahl von Streifen an der Nullmarke vorbeigewandert, so blieb der Apparat mindestens 5 Minuten stehen und es wurde kontrolliert, ob auch keine Verschiebung der Streifen eintrat. Nachdem das Manometer abgelesen war, wurde dann genau mit der gleichen Vorsicht der Druck wieder auf Null, d. h. auf den herrschenden Luftdruck erniedrigt und wurden die entsprechenden Ablesungen gemacht. Ein solcher Versuch dauerte ca. $^1/_2$ Stunde. Statt mit Überdruck wurden in gleicher Weise auch Versuche mit Unterdruck angestellt. Die Resultate waren genau die gleichen. Die ersten Versuche wurden mit CS_2 ausgeführt. Die Resultate stimmten innerhalb der Versuchsfehler mit denen von Röntgen und Zehnder überein.

Die Flüssigkeiten Brombenzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Pinen wurden frisch destilliert. Chloroform hatte der inzwischen leider verstorbene Prof. Gattermann freundlicherweise reinigen lassen. Dichloräthylen verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Fromm, Hexan haben wir so verwendet, wie es von Kahlbaum als Purissimum geliefert wurde.

In den folgenden Tabellen bezeichnet

l die Länge der Versuchsröhre,

λ die Wellenlänge,

m die Anzahl der Streifenverschiebung,

p den am Manometer abgelesenen Druck,

p_m das Mittel des Drucks bei den verschiedenen Versuchen,

p_0 den Druck reduziert auf 0° C Meereshöhe und 45° geographischer Breite,

ϑ die Temperatur des Bades,

t die Temperatur der Luft.

Tabelle I.

Brombenzol.

$l = 80{,}138$ cm $\quad m = 7$

$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
11,445	11,93	11,65	10,095	11,53	11,25	9,235	11,73	11,55
11,485	11,93	11,80	10,095	11,88	11,45	9,2975	11,78	11,55
11,4225	11,93	11,65	10,08	11,63	11,35	9,2375	11,83	11,6
$p_m = 11{,}4508$	11,93	11,70	10,09	11,58	11,35	9,257	11,78	11,57
$p_0 = 11{,}4285$			10,0717			9,2392		
$\pm 0{,}029$			$\pm 0{,}005$			$\pm 0{,}09$		

Tabelle II.

Chlorbenzol.

$l = 80{,}134$ cm $\quad m = 7$

$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
11,0625	8,93	8,75	9,82	8,83	8,75	8,8875	8,79	8,65
11,015	8,98	8,75	9,79	8,83	8,65	8,86	8,83	8,65
11,0125	8,93	8,95	9,8525	8,83	8,75	8,8675	8,88	8,75
$p_m = 11{,}03$	8,95	8,82	9,8208	8,83	8,72	8,8717	8,83	8,68
$p_0 = 11{,}0143$			9,8070			8,8595		
$\pm 0{,}016$			$\pm 0{,}018$			$\pm 0{,}019$		

Tabelle III.

Nitrobenzol.

$l = 80{,}136$ cm $m = 6$						$l = 80{,}134$ cm		
$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
13,27	9,93	9,9	11,88	9,08	9,3	10,6475	9,33	9,35
13,273	10,05	10	11,825	9,13	—	10,6	—	9,375
13,305	10,08	10,1	11,8525	9,13	—	10,6275	—	9,375
$p_m =$ 13,283	10,02	10,00	11,8525	9,11	9,3	10,625	9,33	9,37
$p_0 =$ 13,261			11,8347			10,6088		
$\pm$0,04			$\pm$0,016			$\pm$0,014		

Tabelle IV.

Chloroform.

$l = 80{,}143$ cm								
$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 7$			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 7$			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 8$		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
9,2325	15,57	15,53	8,2825	15,03	15,23	8,585	15,32	15,25
9,235	15,57	15,53	8,285	14,94	14,98	8,5925	15,33	15,33
9,24	15,59	15,58	8,2975	14,94	15,13	8,59	15,34	15,33
9,2275	15,59	15,58	—	—	—	8,605	15,37	15,33
$p_m =$ 9,2338	15,58	15,56	8,2883	14,97	15,11	8,5931	15,34	15,31
$p_0 =$ 9,2093			8,2671			8,5708		
$\pm$0,003			$\pm$0,005			$\pm$0,005		

Tabelle V.

Dichloräthylen.

$l = 80{,}136$ cm								
$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 8$			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 9$			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $m = 8$		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
10,8	10,33	10,3	10,8925	9,9	9,95	8,775	10,28	10,1
10,8	10,38	10,3	10,8675	9,9	9,9	8,8	10,305	10,1
10,735	10,43	10,28	10,8975	9,95	9,91	8,7825	10,33	10,1
10,7375	10,24	10,2	10,87	9,975	10	8,7625	10,33	10,15
10,735	10,24	10,2	10,8375	9,99	9,95	8,805	10,33	10,15
—	—	—	10,895	10	9,95	—	—	—
—	—	—	10,83	10	9,9	—	—	—
$p_m =$ 10,7615	10,32	10,26	10,87	9,96	9,94	8,785	10,32	10,12
$p_0 =$ 10,7434			10,8524			8,7705		
$\pm$0,022			$\pm$0,013			$\pm$0,024		

Tabelle VI.

Pinen.

$l = 80{,}137$ cm $\quad m = 7$

$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
10,3575	10,93	10,75	9,28	10,08	10,7	8,39	10,98	10,7
10,30	10,98	10,8	9,28	11,13	10,8	8,4375	11,03	10,7
10,2875	11,03	10,7	9,23	11,13	10,8	8,3875	11,03	10,7
—	—	—	9,2325	—	10,9	—	—	—
$p_m = 10{,}315$	10,98	10,75	9,2556	11,12	10,8	8,405	11,01	10,7
$p_0 = 10{,}2968$			9,2391			8,3902		
$\pm 0{,}022$			$\pm 0{,}017$			$\pm 0{,}016$		

Tabelle VII.

Hexan.

$l = 80{,}139$

$\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad m = 7$			$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad m = 14$			$\lambda = 54{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad m = 7$		
p	ϑ	t	p	ϑ	t	p	ϑ	t
7,3575	12,73	12,78	13,0325	12,58	12,58	5,7875	12,53	12,53
7,36	12,73	12,78	13,045	12,54	12,60	5,7625	12,58	12,53
7,365	12,78	12,78	13,03	12,23	12,28	5,755	12,63	12,48
7,3608	12,75	12,78	13,0358	12,45	12,49	5,775	12,58	12,51
7,3451			13,0086			5,7629		
$\pm 0{,}002$			$\pm 0{,}005$			$\pm 0{,}007$		

Aus den gefundenen Werten ergibt sich dn/dp, die Änderung des Brechungsexponenten für eine Druckänderung von 1 Atmosphäre

$$\frac{dn}{dp} = \frac{m \cdot \lambda \cdot 76}{l \cdot p_0} .$$

Die folgende Tab. VIII enthält die so berechneten Werte.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei allen untersuchten Substanzen die Dispersion mit wachsendem Druck zunimmt, denn dn/dp wächst vom Rot nach Violett hin.

Beachtenswert scheint uns zu sein, daß, wenn man die Substanzen einordnet in eine Reihe nach wachsender Kerrkonstante man gerade die umgekehrte Reihenfolge erhält, als

Tabelle VIII.

	$\frac{dn}{dp} \cdot 10^{-6}$	ϑ	t	λ
	37,94	11,93°	11,5°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
Brombenzol . .	38,84	11,58	11,5	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	39,03	11,78	11,5	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	39,37	8,95	8,7	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Chlorbenzol . .	39,88	8,83	8,7	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	40,70	8,83	8,7	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	28,12	10,02	9,6	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Nitrobenzol . .	28,33	9,11	9,6	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	29,13	9,33	9,6	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	47,08	15,58	15,3	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Chloroform . .	47,31	14,97	15,3	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	48,08	15,34	15,3	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	46,13	10,32	10,1	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Dichloräthylen	46,34	9,96	10,1	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	46,99	10,32	10,1	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	42,11	10,98	10,75	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Pinen	42,33	11,12	10,75	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	42,98	11,01	10,75	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
	59,03	12,78	12,6	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ „
Hexan	60,13	12,45	12,6	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ „
	62,57	12,58	12,6	$54{,}3 \cdot 10^{-6}$ „

wenn man sie in eine Reihe nach wachsendem dn/dp ordnet. Nitrobenzol hat die größte Kerrkonstante und ausgesprochen das kleinste dn/dp und genau das Umgekehrte gilt für Hexan.

II.

Röntgen und Zehnder haben ihre Beobachtungen dazu benutzt, die Formeln von Beer und von Lorentz

$$\frac{n-1}{d} = \text{konst.} \quad \text{resp.} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

zu prüfen.

Um auch die vorstehenden Beobachtungen hierfür benutzen zu können, haben wir die Brechungsexponenten der benutzten Substanzen bestimmt. Das zur Verfügung stehende Goniometer besaß einen Teilkreis mit 2 Nonien, welche direkte Ablesung von 30″ gestatteten. Leider war es uns nicht möglich, bei allen Substanzen diese Messungen bei genau denselben Temperaturen auszuführen, bei denen die Bestimmung von

dn/dp ausgeführt war. Wir haben deshalb bei diesen den Brechungsexponenten für zwei verschiedene Temperaturen bestimmt, um dann mit Hilfe des so ermittelten Temperaturkoeffizienten auf die gewünschte Temperatur umrechnen zu können.

Der Prismenwinkel wurde 5 mal gemessen und ergaben sich die Werte: 59° 54′ 0″; 59° 53′ 45″; 59° 53′ 30″; 59° 53′ 45″; 59° 53′ 45″; Mittel: 59° 53′ 45″.

Als Wellenlängen wurden benutzt:

C-Linie des H $\lambda = 656$ statt 653 bei früheren Versuchen,

D-Linie des Na $\lambda = 589$,

Grüne Hg-Linie $\lambda = 546$ statt 543 bei den früheren Versuchen.

Da es unvermeidlich war, daß während der Zeit, die erforderlich war, um das Prisma in die Minimumstellung zu bringen, eine geringe Temperaturerhöhung eintrat, besonders wenn bei Na-Licht der Bunsenbrenner benutzt werden mußte, so verfuhren wir so, daß wir zunächst eine Einstellung und sozusagen provisorische Ablesung machten, dann den Apparat in dem Kellerraum mehrere Stunden stehen ließen und erst dann die genaue Einstellung und Ablesung vornahmen.

Jede Beobachtung umfaßt im allgemeinen 4 Ablesungen. Es wurde die Ablesung in der Minimumstellung 2 mal nach rechts und 2 mal nach links bestimmt.

Als Beispiel teilen wir die ausführlichen Messungen an Brombenzol, einer verhältnismäßig schwer zu bearbeitenden Flüssigkeit mit.

Brombenzol. $\lambda = 65{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm.

	a	ϑ	t		a	ϑ	t
r.	42° 25′ 30″	8,93°	8,65°	l.	42° 17′ 30″	11,88°	11,33°
l.	42 26 —	9,03	8,75	l.	42 17 —	11,93	11,33
r.	42 25 45	8,93	8,65	r.	42 18 —	11,88	11,33
l.	42 25 30	8,98	8,55	r.	42 18 —	11,93	11,18
M.:	42 25 41	8,97	8,65	M.:	42 17 37½	11,9	11,29

n	ϑ	t	n	ϑ	t
1,56030	8,97	8,65	1,55883	11,9	11,29

Brombenzol. $\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm.

	a	ϑ	t		a	ϑ	t
r.	42° 54′	9,43°	8,95°	l.	42° 48′	11,83°	11,48°
l.	42 54 45″	9,33	9,55	l.	42 47 15″	11,93	11,48
r.	42 54 —	9,33	9,55	r.	42 47 52	11,85	11,48
l.	42 54 45	9,43	9,55	r.	42 46 30	11,91	11,43
M.:	42 54 22	9,38	9,4	M.:	42 47 39	11,88	11,47

n	ϑ	t	n	ϑ	t
1,56553	9,38	9,4	1,56431	11,88	11,47

Brombenzol. $\lambda = 54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm.

	a	ϑ	t
r.	43° 14′ 45″	11,63°	11,38°
r.	43 14 15	11,73	11,38
l.	43 14 30	11,73	11,38
l.	43 14 30	11,63	11,33
M.:	43 14 30	11,68	11,37

n	ϑ	t
1,56918	11,68	11,37

In der folgenden Tabelle geben wir unter n die Mittelwerte der direkt beobachteten Brechungsindizes, unter n_0 die auf das Vakuum und die daneben stehenden Temperaturen umgerechneten Werte.

$\lambda = 65{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm.

	n			n_0		
Brombenzol . . .	1,5603	8,97°	8,65°	1,55925	11,90°	11,60°
	1,55883	11,9	11,29			
Chlorbenzol . . .	1,52579	8,89	8,76	1,52821	8,89	8,74
Nitrobenzol . . .	1,55027	10,63	10,2	1,55114	10,02	9,56
	1,54908	12,26	11,7			
Chloroform . . .	1,44799	12,06	11,65	1,44624	15,58	15,3
	1,44550	16,18	15,4			
Dichloräthylen . .	1,45152	13,86	13,04	1,45388	10,32	10,1
	1,45259	11,92	11,5			
Pinen	1,46986	11,11	10,7	1,47026	11,11	10,75
Hexan	1,38690	12,18	11,89	1,38698	12,75	12,6

$\lambda = 58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm.

	n			n_0		
Brombenzol . . .	1,56553	9,38°	9,4°	1,56488	11,58°	11,60°
	1,56431	11,88	11,47			
Chlorbenzol . . .	1,53058	8,93	8,68	1,53100	8,93	8,74
Nitrobenzol . . .	1,55724	10,43	10,05	1,55842	9,11	9,56
	1,55343	17,04	16,35			
Chloroform	1,44930	14,42	13,84	1,44937	14,97	15,3
Dichloräthylen . .	1,45599	11,61	11,24	1,45729	9,69	10,1
	1,45277	17,42	16,55			
Pinen	1,47279	11,35	10,95	1,47319	11,35	10,75
Hexan	1,38894	11,94	11,83	1,38906	12,45	12,6

$\lambda = 54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm.

	n			n^0		
Brombenzol . . .	1,56918	11,68°	11,37°	1,56960	11,68°	11,60°
Chlorbenzol . . .	1,53494	8,83	8,65	1,53536	8,83	8,74
Nitrobenzol . . .	1,56317	10,67	10,2	1,56437	9,33	9,56
	1,55974	16,56	15,86			
Chloroform	1,46133	14,51	13,91	1,45121	15,34	15,3
	1,45039	16,06	15,53			
Dichloräthylen . .	1,45773	11,73	11,11	1,45868	10,32	10,1
	1,45547	17,46	16,7			
Pinen	1,47516	11,16	10,75	1,47556	11,16	10,75
Hexan	1,39076	11,72	11,4	1,39074	12,58	12,6

Eine Prüfung der Newtonschen, Beerschen und H. A. Lorentzschen Formel kann man nur in der Weise versuchen, daß man mit Hilfe der beobachteten Werte von dn/dp und von n die Kompressibilität x zu berechnen sucht.

Bezeichnet man die Dichte vor der Kompression mit d_1, nach erfolgter Druckerhöhung um 1 Atm. mit d_2, so ist

$$x = 1 - \frac{d_1}{d_2}$$

und da nach Newton $\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 - 1}$ sein soll, so ergibt sich

$$x = \frac{dn}{dp} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_2^2 - 1} .$$

Nach Beer soll

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1 - 1}{n_2 - 1}$$

sein und dementsprechend wird

$$x = \frac{dn}{dp} \cdot \frac{1}{n_2 - 1} .$$

Nach Lorentz ist

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} : \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}$$

und somit

$$x = 3 \cdot \frac{dn}{dp} \frac{n_2 + n_1}{(n_1^2 + 2)(n_2^2 - 1)} .$$

Die so berechneten Werte finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	ϑ	t	$\frac{dn}{dp} \cdot 10^6$	$x \cdot 10^6$ Newton	$x \cdot 10^6$ Beer	$x \cdot 10^6$ Lorentz
	11,93°	11,70°	37,94	82,66	67,85	55,96
Brombenzol . .	11,58	11,35	38,84	83,89	68,75	56,57
	11,78	11,57	39,03	83,70	68,59	56,25
	8,95	8,82	39,37	90,40	74,81	62,64
Chlorbenzol . .	8,83	8,72	39,88	90,86	75,10	62,75
	8,83	8,68	40,70	92,07	76,02	63,39
	10,02	10	28,03	61,84	50,83	42,10
Nitrobenzol . .	9,11	9,3	28,33	61,80	50,73	41,86
	9,33	9,37	29,13	62,96	51,62	42,48
	15,58	15,56	47,08	124,74	105,49	91,46
Chloroform . .	14,97	15,11	47,31	124,57	105,26	91,14
	14,34	15,31	48,08	126,15	106,54	92,17
	10,32	10,26	46,13	120,42	101,62	87,82
Dichloräthylen	9,96	9,94	46,34	120,18	101,32	87,43
	10,32	10,12	46,99	121,82	102,43	88,54
	11,98	10,75	42,11	106,59	89,54	76,84
Pinen	11,12	10,8	42,33	106,57	89,46	76,66
	11,01	10,7	42,98	107,72	90,36	77,36
	12,75	12,78	59,03	177,26	152,53	135,53
Hexan	12,45	12,49	60,13	179,69	154,53	137,19
	12,58	12,51	62,57	186,26	160,10	142,04

Eine Diskussion dieser Zahlenwerte muß verschoben werden, bis die im Gange befindlichen Versuche zur Bestimmung der Kompressibilität abgeschlossen sind, denn bis jetzt sind solche Versuche nur für Hexan und Chloroform ausgeführt und auch da bei wesentlich anderen als den hier benutzten Temperaturen.

(Eingegangen 29. März 1922.)

7. *Über Gesetzmäßigkeiten ultraroter Spektren und ein Versagen der klassischen Dispersionstheorie;*

von Clemens Schaefer.

§ 1.

Man kann durch sehr einfache und allgemeine Betrachtungen beweisen, daß ein zweiatomiges Gas nur eine Eigenschwingung (Absorptionsstelle) im Ultraroten haben kann, ein dreiatomiges deren drei, ein n-atomiges deren $(3n-6)$. Im Gegensatz dazu beobachtet man z. B. bei HCl, HBr, HJ, CO deren zwei, bei dem dreiatomigen H_2O-Dampf sogar ein sehr kompliziertes Absorptionsspektrum.

Die Aufklärung dieses Widerspruches wurde dadurch nahegelegt, daß bei den genannten zweiatomigen Gasen die kurzwelligere der beiden Absorptionsbanden fast genau die Oktave der langwelligeren ist. Dies brachte Hettner[1]) und besonders Kemble[2]) auf den Gedanken, daß das in diesen Gasen schwingende Gebilde keine unendlich kleinen Schwingungsamplituden mehr besitze, sondern im Gegenteil Schwingungen mit so großer Amplitude ausführe, daß das Hookesche (quasielastische) lineare Kraftgesetz nicht mehr ausreiche. Fügt man in der Tat noch ein quadratisches Glied in die Schwingungsgleichung ein, so daß die Schwingung in bekannter Weise asymmetrisch wird — es ist dies übrigens der altbekannte Gedankengang, der in der Helmholtzschen Theorie der Kombinationstöne auftritt —, so erhält man folgendes Ergebnis:

Ist die Verrückung aus der Ruhelage ξ, die Frequenz der Eigenschwingung für unendlich kleine Amplituden n_0, ferner β

1) G. Hettner, Ztschr. f. Phys. 1. S. 345. 1920.

2) E. C. Kemble, Phys. Rev. 8. S. 701. 1916 (mir im Original nicht zugänglich).

eine Konstante, so lautet die Schwingungsgleichung für endliche Amplituden bekanntlich:

$$\ddot{\mathfrak{s}} + n_0^2 \mathfrak{s} + \beta \mathfrak{s}^2 = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichung kann nach der Methode der sukzessiven Approximationen durch Entwicklung der Lösung nach dem als klein vorausgesetzten Parameter β, also durch den Ansatz integriert werden:

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 + \beta \mathfrak{s}_1 + \beta^2 \mathfrak{s}_2 \ldots, \tag{2}$$

und zerfällt beim Einsetzen dieses Ansatzes, wenn die zu gleichen Potenzen von β gehörigen Glieder annulliert werden, in das folgende System von Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} &\ddot{\mathfrak{s}}_0 + n_0^2 \mathfrak{s}_0 = 0, \\ &\ddot{\mathfrak{s}}_1 + n_0^2 \mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_0^2 = 0, \\ &\ddot{\mathfrak{s}}_2 + n_0^2 \mathfrak{s}_2 + 2\,\mathfrak{s}_0 \mathfrak{s}_1 = 0. \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Die erste Gleichung (3) liefert das partikuläre Integral:

$$\mathfrak{s}_0 = \cos n_0 t, \tag{4}$$

was in die zweite Gleichung (3) eingesetzt liefert:

$$\ddot{\mathfrak{s}}_1 + n_0^2 \mathfrak{s}_1 = -\cos^2 n_0 t = -\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}\cos 2 n_0 t,$$

welche ihrerseits als partikuläres Integral liefert:

$$\mathfrak{s}_1 = -\frac{1}{2 n_0^2} + \frac{1}{6 n_0^2}\cos 2 n_0 t. \tag{5}$$

Man sieht, daß in (5) bereits die Oktave aufgetreten ist; das Glied $\mathfrak{s}_2$ würde die (bisher bei zweiatomigen Gasen nicht beobachtete) Duodezime ($3 n_0$), das Glied $\mathfrak{s}_3$, die Doppeloktave ($4 n_0$) usw. liefern.[1])

Analoges gilt natürlich auch für kompliziertere Systeme von mehr als einem inneren Freiheitsgrad, und speziell hat Hettner unter Benutzung der Rechnungen von Korteweg[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß sich so z. B. das komplizierte Absorptionsspektrum des Wasserdampfes vollkommen ver-

1) Ich sehe hier — aber lediglich der Einfachheit halber — davon ab, daß bei einer genaueren Näherungsrechnung auch die Grundfrequenz n_0 (und damit alle höheren entsprechend) abgeändert werden.

2) D. J. Korteweg, Arch. Néerl. (2) 1. S. 229. 1897.

stehen läßt. Sind nämlich die Eigenfrequenzen für unendlich kleine Amplituden eines Systems von beliebig vielen inneren Freiheitsgraden etwa

$$n_0,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\quad n_i,\ \ldots,$$

so erhält man für endliche Amplituden (bei asymmetrischem Kraftgesetz) außer diesen Schwingungen noch die „Kombinationsfrequenzen“:

$$p_0 n_0 + p_1 n_1 + \ldots p_i n_i + \ldots,$$

wo die p_i ganze Zahlen sind. Es ist unzweifelhaft ein großer Erfolg dieser Anschauung, daß man das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes restlos durch solche Kombinationsschwingungen aus nur zwei Grundfrequenzen aufbauen kann.

§ 2.

Unter diesen Umständen schien es mir von Interesse, diese Frage etwas genauer zu verfolgen, und zwar in folgender Richtung: Einmal wäre es zur Stütze der Theorie, d. h. der Annahme einer asymmetrischen Schwingung (1), wünschenswert, wenn man bei den zweiatomigen Gasen auch die höheren Oberschwingungen ($3 n_0$, $4 n_0$ ....) nachweisen könnte. Diese Versuche sind in Vorbereitung, konnten aber noch nicht direkt in Angriff genommen werden, da ein Absorptionsrohr, in dem die Gase unter hohem Druck und bei großer Schichtlänge untersucht werden sollten, noch nicht beschafft werden konnte. Aber die Überlegungen des § 1 sind ja keineswegs auf Gase beschränkt, sondern müssen mutatis mutandis auch z. B. für feste Körper gelten.

In der Tat hatte ich[1]) schon bei meinen gemeinsam mit Frl. M. Schubert ausgeführten Untersuchungen über das Reflexionsvermögen der Sulfate (SO_4-Gruppe) gefunden, daß neben dem starken Reflexionsmaximum von ca. 9 μ ein (sich in Reflexion nicht bemerkbar machendes) Absorptionsband bei ca. 4,5 μ, also bei der Oktave, auftritt, und ich veranlaßte daher Hrn. Thomas, im hiesigen Institut neben der Untersuchung der Absorption der Gase auch die Absorption von festen Körpern zu messen, in erster Linie von einigen Sulfaten. Diese Messungen sind zwar auch noch keineswegs abgeschlossen,

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 50. S. 283. 1916.

haben aber doch mit Sicherheit z. B. beim Coelestin ergeben, daß außer bei ca. 9 μ (n_0) und 4,5 μ ($2\,n_0$), auch bei 3 μ ($3\,n_0$) und bei 2,25 μ ($4\,n_0$) Absorptionsstellen vorhanden sind, d. h. auch bei der Duodezime und der Doppeloktave. Nach den „Kombinationsschwingungen“ allgemeinerer Art nach (6) ist hier noch nicht gesucht worden — die Sulfate besitzen noch ein starkes Reflexionsmaximum bei etwa 16 μ —, doch zweifle ich nicht daran, daß auch diese vorhanden sein werden. Bei einer Kalkspatplatte, senkrecht zur optischen Achse, haben sich solche Kombinationsschwingungen ergeben, und es besteht die Aussicht, daß man das ganze komplizierte Absorptionsspektrum des Kalkspats wird auf diese Weise verstehen können. Hier will ich auf die experimentellen Ergebnisse nicht näher eingehen, auf die ich gemeinsam mit Hrn. Thomas in einer besonderen Arbeit zurückkommen werde. Das Gesagte wird aber auch genügen, um die Überzeugung zu erhärten, daß man es wirklich mit asymmetrisch schwingenden Gebilden in den Körpern zu tun hat.

§ 3.

Über die Größe des Koeffizienten β des quadratischen Gliedes ist nichts bekannt. Aber es ist natürlich klar, daß die Absorption, genauer gesagt der Extinktionskoeffizient der Oberschwingungen $2\,n_0$, $3\,n_0$, $4\,n_0$, ... von β abhängen muß, da ja für $\beta = 0$ diese Absorptionen gar nicht auftreten. Durch Messung der Absorption bei den — allgemein zu reden — „Kombinationsschwingungen“ müßte man also β bestimmen können, vorausgesetzt, daß man zuvor eine Theorie der Dispersion und Absorption für Medien mit solchen asymmetrischen Oszillatoren entwickelt hat. Da ferner der Gang des Brechungsexponenten von den Absorptionsstellen in bekannter Weise abhängt, so könnte man auch diesen als Funktion der Wellenlänge bestimmen und müßte dann nicht nur bei n_0 anomale Dispersion erwarten, sondern auch bei $2\,n_0$, $3\,n_0$, $4\,n_0$ ....

Für *eine* Eigenfrequenz (n_0) bei unendlich kleiner Amplitude hat nun der Brechungsexponent ν folgende Gestalt, wenn n

---

1) Die Absorption des Coelestins hat, wie ich nachträglich sah, bei 3 μ schon Hr. Joh. Koenigsberger (Wied. Ann. **61**. S. 687. 1897) gefunden.

die Frequenz des auffallenden Lichtes und A eine Konstante bedeutet:

$$\nu^2 = 1 + \frac{A}{n^2 - n_0^2}. \tag{7}$$

Diese Formel gilt, wenn von der Einführung eines Dämpfungsgliedes abgesehen wird. Da nun nach Gl. (3) und den folgenden ein asymmetrischer Oszillator (1) in gewisser Weise ersetzt werden kann durch eine (unendliche) Reihe symmetrischer mit den Eigenfrequenzen n_0, $2n_0$, $3n_0$, ... (wobei die höheren Schwingungen ihr Auftreten eben dem von Null verschiedenen Werte von β verdanken), so sollte man als Ergebnis der *allgemeineren* Dispersionstheorie analog (7) die folgende Formel für den Brechungsexponenten erwarten:

$$\nu^2 = 1 + \frac{A}{n^2 - n_0^2} + \frac{B(\beta)}{n^2 - (2n_0)^2} + \frac{C(\beta^2)}{n^2 - (3n_0^2)} + \cdots, \tag{8}$$

wobei B, C, ... Konstanten sind, die mit β verschwinden und die in der angedeuteten Weise von immer höheren Potenzen von β abhängen.

Für die *praktische* Messung von β freilich dürfte man nicht hoffen, aus der *Dispersion* Anhaltspunkte zu gewinnen, da bekanntlich die Dispersion relativ ungenau ist; man muß vielmehr auf die *Absorption* zurückgreifen, d. h. in Gl. (1) ein Dämpfungsglied einführen. Für das *Prinzipielle* aber genügt die weit bequemere Rechnung mit ungedämpften asymmetrischen Oszillatoren.

Die oben angedeuteten Erwägungen bestimmten mich, die Rechnung durchzuführen. Die folgenden Ansätze sind — und zwar ohne jede Willkür, wie besonders hervorgehoben sei — der üblichen Dispersionstheorie nachgebildet:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + 4\pi \mathfrak{N} e \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \quad -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{E}, \tag{9}$$

$$\ddot{\mathfrak{z}} + n_0^2 \mathfrak{z} + \beta \mathfrak{z}^2 = e/m\, \mathfrak{E}. \tag{10}$$

Sie unterscheiden sich nur durch das Glied $\beta \mathfrak{z}^2$ von denen der gewöhnlichen Dispersionstheorie.

§ 4.

Wenn man aus der Gl. (10) $\mathfrak{z}$ durch $\mathfrak{E}$ ausdrückt und in die aus (9) hervorgehende (verallgemeinerte) Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2}\mathfrak{N}e\frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial x^2} \tag{11}$$

einsetzt, so überzeugt man sich leicht, *daß in* (11) *dann gleichfalls quadratische Glieder in* $\mathfrak{E}$ *und seinen Ableitungen auftreten. Der elektrische Vektor* $\mathfrak{E}$ *gehorcht also nicht mehr der gewöhnlichen Wellengleichung.*

Physikalisch bedeutet dies, *daß sich eine einfache harmonische Welle* $\cos n\,(t - x/q)$, *wo* n *die Frequenz und* q *die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist, in unserm Medium mit asymmetrischen Oszillatoren nicht mehr fortpflanzen kann.*

Wir werden daher allgemeiner zur Lösung von (9) und (10) ansetzen:

$$\begin{cases} \mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 + \beta\,\mathfrak{s}_1 + \beta^2\,\mathfrak{s}_2 + \dots. \\ \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \beta\,\mathfrak{E}_1 + \beta^2\,\mathfrak{E}_2 \dots. \end{cases} \tag{12}$$

Damit zerfallen die Gl. (9) und (10) in die folgenden Gleichungspaare:

$$\begin{cases} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2}\mathfrak{N}e\frac{\partial^2 \mathfrak{s}_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{s}_0}{\partial t^2} + n_0^2\,\mathfrak{s}_0 = \frac{e}{m}\mathfrak{E}_0; \end{cases} \tag{13}$$

$$\begin{cases} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_1}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2}\mathfrak{N}e\frac{\partial^2 \mathfrak{s}_1}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_1}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{s}_1}{\partial t^2} + n_0^2\,\mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_0^2 = \frac{e}{m}\mathfrak{E}_1; \end{cases} \tag{14}$$

$$\begin{cases} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_2}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2}\mathfrak{N}e\frac{\partial^2 \mathfrak{s}_2}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_2}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{s}_2}{\partial t^2} + n_0^2\,\mathfrak{s}_2 + 2\,\mathfrak{s}_0\,\mathfrak{s}_2 = \frac{e}{m}\mathfrak{E}_2 \end{cases} \tag{15}$$

. . . . . .

Das Gleichungssystem (13) ist dasjenige, das der gewöhnlichen Dispersionstheorie zugrunde liegt; aus der zweiten Gleichung (13) folgt, wenn wir annehmen, daß $\mathfrak{E}_0$ den Zeitfaktor $\cos n\,t$ besitzt, in bekannter Weise:

$$\mathfrak{s}_0 = \frac{e/m}{n_0^2 - n^2}\mathfrak{E}_0, \tag{16}$$

und damit wird die erste Gleichung (13):

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2}\left(1 + \frac{4\pi\mathfrak{N}\frac{e^2}{m}}{n_0^2 - n^2}\right) = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial x^2}, \tag{17}$$

wo

$$1 + \frac{4\pi \mathfrak{N} \frac{e^2}{m}}{n_0^2 - n^2} = \nu^2,$$

dem Quadrate des gewöhnlichen Brechungsexponenten ist. Setzt man noch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$q = \frac{c}{\nu}, \tag{18}$$

so geht Gleichung (17) über in:

$$\frac{1}{q^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial x^2}, \tag{19}$$

und diese besitzt das Integral:

$$\mathfrak{E}_0 = \cos n \left(t - \frac{x}{q} \right), \tag{20}$$

womit sich schließlich nach (16) ergibt:

$$\mathfrak{s}_0 = \frac{e/m}{n_0^2 - n^2} \mathfrak{E}_0 = \alpha_1 \cos n \left(t - \frac{x}{q} \right). \tag{21}$$

Damit wird nun das Gleichungspaar (14):

$$\begin{cases} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_1}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2} \mathfrak{N} e \frac{\partial^2 \mathfrak{s}_1}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_1}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{s}_1}{\partial t^2} + n_0^2 \mathfrak{s}_1 + \alpha_1^2 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right) \right] = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_1, \end{cases} \tag{22}$$

worin gleich statt $\cos^2 n \left(t - \frac{x}{q} \right)$ der Wert $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right)$ gesetzt ist. Zur Lösung setzt man an:

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_1 = a_1 \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right), \\ \mathfrak{s}_1 = b_1 \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right) - \frac{a_1^2}{2 n_0^2}, \end{cases} \tag{23}$$

und nach elementaren Rechnungen ergibt sich:

$$a_1 = \frac{e/m}{6 n^2 (n_0^2 - n^2)}, \qquad b_1 = \frac{e^2/m^2}{6 n^2 (n_0^2 - n^2)^2}.$$

Also folgt nach (23):

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_1 = \frac{e/m}{6 n^2 (n_0^2 - n^2)} \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right), \\ \mathfrak{s}_1 = \frac{e^2/m^2}{6 n^2 (n_0^2 - n^2)^2} \cos 2n \left(t - \frac{x}{q} \right) - \frac{e^2/m^2}{2 n_0^2 (n_0^2 - n^2)^2}. \end{cases} \tag{24}$$

Damit und mit (29) ergibt sich nach (12) in zweiter Näherung für $\mathfrak{E}$ der Wert:

$$(25) \qquad \mathfrak{E} = \cos n\left(t - \frac{x}{q}\right) + \beta \frac{e/m}{6 n^2 (n_0^2 - n^2)} \cos 2n\left(t - \frac{x}{q}\right).$$

Die dritte Näherung läßt sich gleichfalls glatt durchführen, wenn auch mit einer kleinen Änderung, worauf mich mein Kollege F. Reiche in Breslau aufmerksam machte; ich gehe darauf gar nicht ein, da alles für das Folgende Wesentliche bereits an der Näherung (25) deutlich hervortritt.

Gleichung (25) bestätigt unsere eben ausgesprochene Behauptung, daß eine *einfache Welle* sich in unserm Medium *nicht fortzupflanzen vermag*; in (25) haben wir die Entwicklung der wirklich vorhandenen Störung in eine Fouriersche Reihe bzw. deren erste Glieder zu erblicken. Das bedeutet also: Wenn wir aus dem Vakuum eine einfache Welle $\cos n\left(t - \frac{x}{c}\right)$ auf unser Medium einfallen lassen, so bildet sich in diesem *automatisch* eine komplizierte Störung heraus, die in zweiter Näherung nach (25) die Oktave, in dritter Näherung die Duodezime ($3n$) usw. enthält. Wir wollen im folgenden in leicht verständlicher Weise von der „*Grundwelle*" und den „*Nebenwellen*" erster und höherer Ordnungen sprechen.

§ 5.

Wir wollen zunächst von der Frage ganz absehen, ob man die Nebenwellen jemals beobachten kann oder nicht. Für uns ist es in erster Linie wichtig, zu konstatieren, *daß sich Grundwelle und Nebenwellen sämtlich mit der nämlichen Geschwindigkeit q fortpflanzen*, d. h., daß ihnen allen ein Brechungsexponent ν zukommt, der nach Gleichung (7) gebaut ist:

$$(7) \qquad \nu^2 = 1 + \frac{A}{n_0^2 - n^2}.$$

Von dem Auftreten der in (8) *vermuteten Glieder*

$$\frac{B(\beta)}{n^2 - (2n_0)^2}, \qquad \frac{C(\beta^2)}{n^2 - (3n_0)^2}, \quad \ldots$$

ist jedoch nichts vorhanden.

Genau das nämliche Resultat würden wir erhalten, wenn wir nach Einführung eines Dämpfungsgliedes in (1) die Extinktion berechnen würden: *Der Extinktionskoeffizient zeigt ein*

Maximum nur für $n = n_0$, *nicht aber bei den Stellen* $2\,n_0$, $3\,n_0$, ... *usw.*

Da, wie wir oben betonten, die Ansätze (9) und (10) sich zwangsläufig aus der klassischen Dispersionstheorie ergeben, so werden wir somit zu dem Ergebnis gedrängt:

Die klassische Theorie der Dispersion und Absorption ist nicht imstande, das Auftreten von Absorption an den Stellen der Kombinationsschwingungen zu erklären; sie steht hier im Widerspruch zu den Tatsachen.

So überraschend dieses Ergebnis auch im ersten Moment klingen mag, weil es den gehegten Vermutungen zuwiderläuft, so läßt es sich hinterher doch wohl verstehen, wo der Grund für dieses Versagen einer für die normalen Fälle so glänzend bewährten Theorie liegt. Wir hatten im § 3 erwähnt, daß ein asymmetrischer Oszillator „in gewissem Sinne" durch eine Reihe symmetrischer Oszillatoren mit den harmonischen Frequenzen n_0, $2\,n_0$, $3\,n_0$, ... ersetzbar sei; das ist in der Tat die physikalische Interpretation der in den Gl. (2) und (3) gemachten Ansätze zur Integration der Schwingungsgleichung (1) des asymmetrischen Oszillators. Aber das gilt eben nur „in gewissem Sinne". Denn in einer Hinsicht besteht ein fundamentaler Unterschied zwischen einem *System* von Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen n_0, $2\,n_0$, $3\,n_0$, ... und *einem* asymmetrischen Oszillator mit den nämlichen Eigenfrequenzen. Denn während das *Oszillatorensystem stets mehrere Freiheitsgrade besitzt* — mindestens so viele wie Eigenschwingungen —, *hat der asymmetrische Oszillator* (1) *nur einen Freiheitsgrad.*

Die *Zahl der Freiheitsgrade* ist aber das *Wesentliche* in der Theorie der Dispersion und Absorption, und die Erwartung, bei der Wellenlänge einer Eigenschwingung Absorption zu finden, *ist nur berechtigt, wenn sie, wie es gewöhnlich allerdings der Fall ist, einem besonderen Freiheitsgrade entspricht.* Das ist eben hier *nicht* der Fall, und so ist es in der Tat verständlich, wenn die Theorie ein Absorptionsmaximum nur für die Grundschwingung n_0 liefert. *Sie stellt sich allerdings damit in krassen Gegensatz zu den Tatsachen.* Gerade diese Erwägung zeigt übrigens, daß das Versagen der klassischen Theorie gegenüber dem Experiment durchaus *prinzipieller* Natur ist und nicht etwa auf einem unrichtigen oder unzweckmäßigen Ansatze beruht.

Der obige Sachverhalt liegt, worauf ein Hinweis vielleicht nützlich ist, ganz analog z. B. demjenigen bei der Theorie des Zeemanphänomens. Daß eine Aufspaltung in 3 Komponenten sintritt, liegt nur daran, daß hier 3 Freiheitsgrade (mit ursprünglich gleicher Frequenz) vorhanden sind. Und die komplizierteren Typen des Phänomens können von der klassischen Theorie nur erklärt werden, wenn man sich vorher durch geeignete Annahmen (durch Betrachtung gekoppelter Elektronensysteme) die nötige Anzahl von Freiheitsgraden verschafft hat.

§ 6.

Man könnte vielleicht denken — im Anschluß an die letzten Darlegungen, — das Versagen der Theorie könne vermieden werden, wenn man die Annahme asymmetrischer Oszillatoren aufgäbe und sich dafür durch Annahme geeigneter gekoppelter Systeme die notwendige Zahl von Freiheitsgraden verschaffte. Man könnte sich darin noch bestärkt fühlen durch das in mancher Hinsicht unsympathische Ergebnis des § 4, daß eine einfache Welle sich in unserm Medium nicht fortpflanzen kann.

Daß es *formal* möglich wäre, ein gekoppeltes System mit hinreichender Zahl von Freiheitsgraden und den passenden Eigenfrequenzen zu ersinnen, unterliegt freilich keinem Zweifel. Doch wären dazu, von allen andern Gegengründen abgesehen, sehr künstliche spezielle Annahmen ad hoc erforderlich, im Gegensatze dazu ist die Annahme asymmetrischer Oszillatoren *keine* Annahme ad hoc, sondern sie wird — unabhängig von den hier besprochenen Erscheinungen — von zwei andern ganz verschiedenen Tatsachen allgemeinen Charakters gefordert.

Die eine ist die Abweichung der Atomwärmen vom Dulong-Petitschen Werte $3R$ bei hohen Temperaturen. Bei diesen Temperaturen gilt das Äquipartitionstheorem und das führt unter der Annahme symmetrischer Oszillatoren zwangsläufig zum Werte $3R$. Bereits F. Richarz[1]) hat betont, daß

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. S. 709. 1893. Von neueren Arbeiten, in denen dieser Gesichtspunkt hervortritt, sei die von Born u. Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 132. 1921 genannt (in der übrigens der Name Richarz gar nicht erwähnt wird).

diese Abweichungen nur zu erklären sind durch die Voraussetzung, daß das lineare Kraftgesetz nicht mehr gilt, d. h. durch die Annahme asymmetrisch schwingender Gebilde.

Auf die andere Tatsache hat P. Debye[1]) hingewiesen: er konnte zeigen, daß *ohne asymmetrisches Kraftgesetz ein Körper keinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen kann.*

Durch diese Tatsachen ist nun in der Tat die Annahme asymmetrischer Oszillatoren so fest begründet, daß kein Zweifel mehr daran möglich ist. Wir können also unser Ergebnis des § 4 so ausdrücken:

Die Abweichungen der Atomwärme vom Dulong-Petitschen Gesetze bei hohen Temperaturen und die thermische Ausdehnung der Körper bringen es mit sich, daß sich in Strenge eine einfache Welle durch die Körper nicht fortpflanzen kann.

Gleichzeitig damit sind wohl die letzten Zweifel an dem Ergebnis des § 5 behoben:

Die klassische Theorie der Dispersion und Absorption vermag das Auftreten von Absorptionsmaximis an den Stellen der Kombinationsschwingungen nicht zu erklären.

§ 7.

Man kann nun die Frage nach der Stärke der Nebenwellen aufwerfen. Sie ist natürlich im wesentlichen identisch mit der nach der Größe des Koeffizienten β, die uns auf diese ganze Untersuchung geführt hat. Da uns die klassische Theorie der Absorption, wie oben dargelegt, im Stiche läßt, müssen wir uns nach einer andern Möglichkeit umsehen.

Diese wird vielleicht durch folgende Überlegung geliefert, die freilich noch einer exakteren Untersuchung bedürfte: Lassen wir eine einfache Welle $\cos n\,(t - x/q)$ aus dem Vakuum auf unser Medium auffallen, so bildet sich in letzterem die in zweiter Näherung durch (25) dargestellte Welle aus. Es erscheint plausibel, daß in der *reflektierten* Welle auch im ersten Medium sich neben der Frequenz n der einfallenden Welle noch die Oktave $2n$ ausbildet.

Dies sollte man z. B. bei der Anordnung der Reststrahlen beobachten können, falls der Effekt groß genug ist, wenn man

1) P. Debye, Zustandsgleichung u. Quantenhypothese (Vorträge ü. d. kin. Theorie d. Materie u. d. Elektrizität, 1913; B. G. Teubner, Leipzig, S. 21 ff.

die reflektierte Strahlung mit dem Beugungsgitter analysiert. Und da ist es denn sehr bemerkenswert, daß *niemals* etwas derartiges beobachtet worden ist. Freilich ist auch nie besonders danach gesucht worden, und neue daraufhin gerichtete Experimente sind vielleicht nicht ganz überflüssig; sicher aber ist, daß ein einigermaßen großer Effekt, sagen wir von 1 Proz. der Intensität der Hauptwelle, einem Beobachter wie Rubens nicht entgangen wäre. Praktisch ist also sicher die Intensität der Nebenwellen *verschwindend klein* gegenüber der der Hauptwelle, im besten Einklange mit allen Erfahrungen, z. B. über die auf ungestörter Superposition beruhenden Interferenzerscheinungen. Die Sache liegt also offenbar ganz ähnlich, wie bei den hydrodynamischen Gleichungen unter Berücksichtigung der quadratischen Glieder: auch hier kann sich in Strenge z. B. in Luft eine einfache Welle nicht fortpflanzen. Praktisch ist in normalen Fällen doch stets nur die Grundwelle vorhanden, und nur besonders feine Erscheinungen, z. B. der Schalldruck, beweisen, daß die quadratischen Glieder wirksam sind.

§ 8.

Wenn man vom Versagen der klassischen Theorie spricht, denkt man heute an die Quantentheorie. Nach Bohrs Auffassung ist die Absorption der zur Emission inverse Vorgang — eine Beziehung zur Dispersion und eine Theorie der Dispersion auf quantentheoretischer Grundlage existiert heute noch nicht. Wenn man die obige Frage also vom quantentheoretischen Gesichtspunkte aus behandelt, so hat man es lediglich mit den *freien* Schwingungen eines asymmetrischen Oszillators von einem Freiheitsgrad zu tun (nicht, wie in der klassischen Theorie der Absorption mit den *erzwungenen*). Man erhält daher vom quantentheoretischen Standpunkte, wie Hr. Hettner bereits gezeigt hat, sehr einfach (in erster Näherung) für die emittierten und absorbierten Frequenzen eines solchen Oszillators mit der Grundschwingung n_0 die Werte

$$p_0 n_0 ,$$

wo p_0 alle ganzen Zahlen annehmen kann, d. h. gerade das verlangte Resultat. Darüber hinaus erhält man noch gewisse Aussagen über eine (bisher nicht beobachtete und auch sehr schwierig beobachtbare) Feinstruktur der Absorptionsbanden.

Solange man sich, wie es Hr. Hettner tat, auf die Betrachtung der *freien* Schwingungen beschränkt (und von der eben erwähnten Feinstruktur absieht), leisten klassische Theorie und Quantentheorie für das vorliegende Problem etwa gleich viel. Das Verhältnis ändert sich aber sofort radikal zuungunsten der klassischen Theorie, so wie man, wie es hier geschehen ist, die *erzwungenen* Schwingungen betrachtet, wie es die Dispersionstheorie eben verlangt.

Daher erscheinen mir die obigen Darlegungen im Ganzen eine starke Stütze für die Auffassung der Quantentheorie zu bilden, wenn auch eine volle Befriedigung erst erreicht werden kann, wenn eine das Verhältnis von Absorption und Dispersion klarstellende Theorie auf quantenhafter Grundlage vorliegen wird. Ich bin mir natürlich klar darüber, daß mit den hier dargelegten Betrachtungen das Problem nicht gelöst, sondern höchstens formuliert ist.

Marburg, Physik. Inst. d. Univ., 27. März 1922.

(Eingegangen 29. März 1922).

8. *Die Proportionalität von Photostrom und Beleuchtung an sehr dünnen Kaliumschichten;* von *H. Geitel.*

In der folgenden kleinen Mitteilung soll ein Verfahren zur Untersuchung des lichtelektrischen Verhaltens äußerst dünner Schichten von Kalium beschrieben werden.

In einer lichtelektrischen Zelle sei der Kaliumbelag wie gebräuchlich auf einer Silberschicht niedergeschlagen, der Anodendraht bestehe aus Platin. Wird die Zelle in *normaler* Schaltung zugleich mit einem Galvanometer in den Schließungskreis einer Hochspannungsbatterie eingeführt, d. h. so, daß die Kaliumfläche Kathode oder der Platindraht Anode ist und dann durch eine Glühlampe beleuchtet, so zeigt das Galvanometer den Photostrom an, der für jede Wellenlänge des wirksamen Lichtes der einfallenden Energie proportional ist.

Aber auch bei umgekehrter Schaltung der Zelle, wenn der Platindraht Kathode ist, beobachtet man am Galvanometer einen allerdings weit schwächeren Strom, sobald der Draht von Licht derselben Art getroffen wird.

Die Erscheinung ist, wie Elster und ich früher nachwiesen, darauf zurückzuführen, daß bei der zwar sehr kleinen, aber von Null verschiedenen Dampfspannung des Alkalimetalles in der Zelle der Platindraht sich mit einer Schicht von Kalium überzieht. Die Richtigkeit dieser Erklärung ist leicht nachzuprüfen, wenn der Draht als Schleife ausgebildet ist.

Man kann ihn dann durch einen Heizstrom erwärmen und dadurch das flüchtige Alkalimetall von seiner Oberfläche verjagen. Unmittelbar nach dem Erhitzen ist auch mit empfindlichen Hilfsmitteln ein Photostrom im sichtbaren Lichte nicht nachzuweisen, aber sofort beim Erkalten bildet er sich heraus, um nach einigen Stunden seinen Grenzwert wieder zu erreichen. Reines Platin wird bekanntlich durch das Licht einer Glühlampe (das obendrein durch Glas filtriert ist) nicht er-

regt, da die Grenzwellenlänge des wirksamen Lichts im Ultraviolett liegt, daher muß hier der Photostrom zugleich mit der Kaliumschicht verschwinden.

Der Höchstwert der photoelektrischen Empfindlichkeit des Drahtes ist offenbar dann erreicht, wenn in gegebener Zeit ebensoviel Kaliumatome daran haften bleiben, als von ihm abdampfen; eine gewisse Affinität des Kaliums zum Platin mag dabei mitwirken. Durch Erwärmen wird der Gleichgewichtszustand verschoben, bis völlige Unempfindlichkeit gegen das Licht erreicht ist.

Selbst die maximale Dicke der Schicht des Alkalimetalles auf dem Platin ist sehr klein. Irgendeine Veränderung im Aussehen des Drahtes ist nach beliebig langer Zeit nicht zu bemerken, auch bildet sich, wenn er erwärmt wird, nicht die Spur eines Anfluges an der Glaswand der Zelle. Bei dem tiefen blauroten Farbtone, der den im Vakuum auf Glas sublimierten, aus kleinsten Kaliumtröpfchen bestehenden Schichten eigen ist, zeigt das Ausbleiben jeder Färbung an, daß nur unwägbar kleine Mengen des Metalls am Platin hafteten.

Es schien mir nun von Interesse festzustellen, ob auch an diesen dünnen Schichten von Kalium die durch das Licht befreite Elektronenmenge der Lichtstärke proportional bleibt.

Nach Versuchen von Stuhlmann und Compton[1]) an dünnen Platinschichten (durch Kathodenzerstäubung erhalten) im ultravioletten Lichte nimmt der Photostrom mit wachsender Dicke der Metallschicht zu. Man kann dies dahin deuten, daß ein Teil der Photoelektronen aus größerer Tiefe durch das Licht herausgezogen wird. Je größer aber die Lichtintensität ist, um so tiefer wird die Wirkung eindringen. Ist nun die lichtelektrisch wirksame Schicht, wie in unserem Falle, äußerst dünn, so fällt bei wachsender Lichtstärke der Zuzug von Elektronen aus tiefen Schichten fort, man könnte daher ein Zurückbleiben des Photostromes hinter der Lichtintensität erwarten.[2])

---

1) O. Stuhlmann u. K. Compton, Phys. Rev. 2. S. 328. 1913.

2) Aus einer anderen Ursache (Elektronenstauung) ist dies Verhalten von E. von Schweidler (Wien. Ber. 113. S. 1120. 1904) für große Beleuchtungsstärken abgeleitet.

Die Versuchsanordnung zur Prüfung des Sachverhaltes war diese.

Die Lichtquelle L bildete eine Nitralampe für Projektionszwecke, die bei 220 Volt etwa 350 Kerzen geben sollte. Sie war durch eine Schalttafel mit Regulierwiderstand an die städtische Netzspannung angeschlossen. Die Zuleitungen zur Lampe waren unmittelbar vor dieser mit einem Voltmeter verbunden. Der Widerstand wurde so reguliert, daß die Lampe bei bestimmten Klemmenspannungen brannte, gewählt wurden in der Regel 125, 150, 175, 200 Volt.

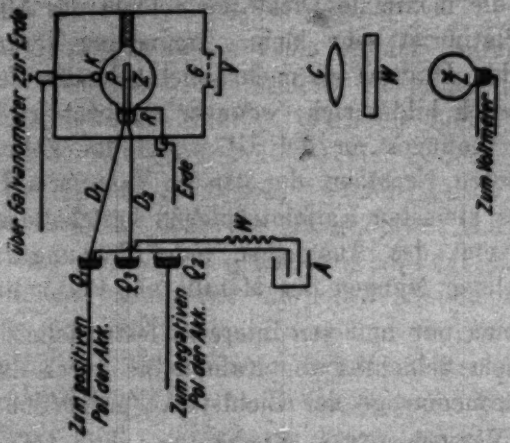


Fig. 1.

Das von der Lampe ausgehende Licht fiel zunächst durch eine Wasserküvette W auf die Kondensorlinse C, die von dem glühenden Metallfadennetz ein Bild *vor* der Zelle Z entwarf, so daß die Kaliumfläche K sowohl wie der gegenüberstehende Schleifendraht P von diffusem Lichte getroffen wurden.

Durch Eintauchen des zu dem einen Ende der Platinschleife führenden Drahtes D_1 in die isolierten Quecksilbernäpfe Q_1 oder Q_2 konnte die Schleife mit dem positiven oder dem negativen Pole einer Hochspannungsbatterie von 100 Akkumulatoren verbunden werden, deren anderer Pol zugleich geerdet wurde. Im ersten Falle war die Zelle normal geschaltet, der Elektronenstrom ging von der Kaliumfläche K aus, zu seiner Messung diente die unempfindlichere Schaltung eines Drehspulgalvanometers (1 Skt. = $6{,}4 \cdot 10^{-9}$ A.). War der

Draht negativ geladen, so ging der Elektronenstrom von der molekularen Kaliumschicht aus, die ihn bekleidete. Der lichtelektrische Strom war bei gleicher Beleuchtung kleiner als im ersten Falle, das Galvanometer mußte daher empfindlicher geschaltet werden (1 Skt. = $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ A.).

War schließlich durch vorübergehendes Eintauchen des zweiten zur Platinschleife führenden Drahtes D_2 in das Quecksilbernäpfchen Q_2 und Einleiten des durch den Akkumulator A gelieferten und durch den Widerstand W zu regulierenden Heizstromes der Kaliumbelag teilweise verflüchtigt, so wurde zur Messung des Photostroms ein zweites hochempfindliches Drehspulgalvanometer herangezogen (1 Skt. = $2{,}1 \cdot 10^{-11}$ A.).

Bei allen Messungen blieb die Zelle in einer lichtdichten, innen geschwärzten metallischen Kapsel eingeschlossen, die durch Natrium getrocknet und dauernd geerdet war. Beim Öffnen der Verschlußkappe V fiel das Licht durch ein Glasfenster G ein. Vor Beginn der Messungen wurde festgestellt, daß die Außenwand der Zelle gut isolierte, beim Anlegen von 200 Volt an den Schleifendraht oder an die Kaliumfläche durfte kein meßbarer Strom zu dem Schutzringe R fließen.

Die Zelle war dieselbe, die Elster und ich[1]) bei früheren Versuchen über den Einfluß des Füllgases auf die Elektronenemission verwandt haben. Bevor sie durch Abschmelzen von der Gaedepumpe getrennt wurde, war der Schleifendraht länger als 30 Stunden unter stetigem Absaugen des entwickelten Gases geglüht. Die Zelle enthielt daher nur wenig Gas, so daß sie bei einer Belastung von 180 Volt sehr nahe Sättigungsstrom gab, der auch nach kurzdauerndem Erhitzen des Drahtes bestehen blieb.

Um nun zunächst das Verhältnis der Beleuchtungsstärken festzustellen, denen die Zelle bei 125, 150, 175, 200 Volt Klemmenspannung der Lampe ausgesetzt war, wurde sie normal geschaltet, d. h. die Platinschleife mit dem positiven Pole der Hochspannungsbatterie verbunden, die Belastung der Zelle lag also in der Nähe von 200 Volt. Da der Sättigungsstrom bei der angewandten Beleuchtung schon von etwa 180 Volt an bestand, so waren die kleinen Schwankungen der Batterie-

1) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 21. S. 361. 1920.

spannung ohne Einfluß auf die am Galvanometer abgelesene Stärke des Photostromes. Schwieriger war es, durch Widerstandsregulierung die Klemmenspannung der an das städtische Netz angeschlossenen Lampe befriedigend konstant zu erhalten. Es wurden immer zwei Messungsreihen hintereinander gemacht, die eine bei aufsteigender Beleuchtung, die andere bei absteigender, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle I.

Klemmenspannung der Lampe in Volt	Intensität des Photostroms in $6{,}4 \cdot 10^{-9}$ A.		Mittel
125	17	17	17,0
150	↓ 86	↑ 84	85,0
175	↓ 64	↑ 65	64,5
200	111	110	110,5

Die Zahlen der letzten Vertikalreihe geben die Intensitäten der Photoströme an, die bei den vier gewählten Belastungen der Lampe an der Kaliumfläche erregt wurden, sie sind nach bekannten Erfahrungen den Beleuchtungsstärken proportional, die auf die Zelle und daher zugleich auf die Platinschleife fielen.

Wird nun die letztere an den negativen Pol der Akkumulatorenbatterie angeschlossen, so geht jetzt der Photostrom von der molekularen Kaliumschicht auf dem Platin aus, während die an dem eigentlichen Kaliumbelage der Zelle erregten Elektronen durch das Feld zurückgehalten werden.

Die ersten beiden Reihen (Tab. II) sind 4 Stunden, die anderen (Tab. III) 18 Stunden nach der letzten Erhitzung des Drahtes gewonnen.

Tabelle II.

Klemmenspannung der Lampe in Volt	Intensität des Photostroms in $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ A.		Mittel
125	8	9	8,5
150	↓ 18	↑ 19	18,5
175	↓ 34	↑ 35	34,5
200	59	59	59,0

Tabelle III.

Klemmenspannung der Lampe in Volt	Intensität des Photostroms in $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ A.		Mittel
125	18	17,5	17,8
150	37	37	37,0
175	69	67,5	68,3
200	114	115	114,5

Man erkennt zunächst, daß nach längerer Ruhe des Drahtes die Stromintensität für alle Beleuchtungen infolge der Anlagerung von Kalium auf etwa das Doppelte gestiegen ist; die kleinen Abweichungen liegen bei der Schwierigkeit der Lampenregulierung innerhalb der Fehlergrenzen.

Wenn nun der an dem molekularen Kaliumbelage erregte Photostrom der Beleuchtungsstärke proportional ist, so müssen die Ergebnisse der Tabellen II und III denen von I ebenfalls proportional sein. Man findet, bei Vergleichung von III mit I:

$$17{,}8 : 17 = 1{,}05 \qquad 68{,}3 : 65{,}0 = 1{,}05$$
$$37{,}0 : 35{,}0 = 1{,}06 \qquad 114{,}5 : 110{,}5 = 1{,}04.$$

Hiernach ist eine Abweichung von dem Proportionalitätsgesetze für die gewählten Beleuchtungsstufen nicht nachweisbar. — Um zu einer gewissen Schätzung der angewandten Beleuchtungen zu gelangen, wurden die Messungen nach ihrem Abschlusse an eine Hefnerlampe angeschlossen, die in gemessenem Abstande von der Zelle aufgestellt wurde. Es ergaben sich für die gewählten Klemmenspannungen der Lampe in abgerundeten Zahlen die Beleuchtungsstärken von 500, 1000, 2000, 3300 Lux.

Schwieriger wird das Verfahren, wenn die seit der Erhitzung des Drahtes verstrichene Zeit nur wenige Minuten beträgt. Die anfänglich sehr geringe Lichtempfindlichkeit des Drahtes nimmt dann so schnell zu, daß es nicht möglich ist, zwei befriedigend übereinstimmende Messungsreihen hintereinander zu erhalten, zumal das jetzt erforderliche hochempfindliche Galvanometer keine schnellen Ablesungen erlaubt. Man wird die Methode dadurch abändern müssen, daß man den Schleifendraht durch dauernden Anschluß an den Heizstrom gerade noch so weit warm erhält, daß ein stabiler Kaliumbelag auf ihm möglich ist. Soweit die in dieser Art

angestellten Vorversuche erkennen ließen, ist auch unter diesen Bedingungen ein Zurückbleiben des Photostromes hinter der Beleuchtungsstärke nicht nachweisbar.

Doch bedürfen diese Versuche noch der Bestätigung, da als mögliche Fehlerquelle eine schwache glühelektrische Wirkung des erhitzten Drahtes auftreten könnte.

Eine für manche Zwecke geeignetere Form der Platinoberfläche würde ein Spiegel aus diesem Metalle an Stelle des Drahtes sein. Man könnte dann mit Hilfe von polarisiertem Lichte leicht feststellen, ob die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes von Einfluß auf den Photostrom ist, d. h. ob auch an diesen dünnsten Kaliumschichten ein selektiver Effekt besteht. Vielleicht entschiede sich dadurch zugleich, ob der Kaliumbelag auf dem Platin kontinuierlich oder punktweise verteilt zu denken ist.

Die Frage, ob an dünnsten Schichten eines photoelektrisch erregbaren Metalles, oder überhaupt an einer gegenüber dem kompakten Zustande geringen Anzahl erregbarer Moleküle eine Grenze des Photostromes, d. h. eine Art von Sättigungszustand bei zunehmender Lichtstärke erreicht werden kann, wird durch das mitgeteilte Ergebnis natürlich nicht allgemein verneint. Hierzu müßten die Beleuchtungsintensitäten nach unten wie nach oben in weit größerem Umfange verändert werden.

Legt man die in vieler Beziehung so fruchtbare Vorstellung von Einstein zugrunde, nach der die zur Loslösung eines Elektrons erforderliche Arbeit von einem absorbierten Lichtquant geleistet wird (wobei allerdings nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten Lichtquanten zur Elektronenbefreiung dient) und nimmt man an, daß ein Kaliumatom, das soeben ein Elektron abgegeben hat, einer gewissen Zeit bedarf, um ein freies Elektron aus seiner Umgebung als Ersatz aufzunehmen und dadurch wieder in den photoelektrisch erregbaren Zustand zurückzukommen, so gelangt man ebenfalls zu der Vorstellung, daß aus einer endlichen Anzahl von Kaliumatomen bei gesteigertem Bombardement durch Lichtquanten nur eine bestimmte Höchstmenge von Elektronen in der Zeiteinheit herausgeholt werden kann.

Es scheint daher nicht aussichtslos, die Versuche mit verfeinerten Hilfsmitteln fortzusetzen.

Zusammenfassung.

An dünnen Kaliumschichten, die sich von selbst bei Gegenwart metallischen Kaliums auf Platin im Vakuum bilden, ist zwischen den Grenzen von 500—3300 Lux der Photostrom der Beleuchtungsstärke noch proportional.

Ein Teil der benutzten Apparate ist aus Mitteln der Jagor-Stiftung in Berlin beschafft.

Wolfenbüttel, im März 1922.

(Eingegangen 30. März 1922.)

9. *Über die Massenproportionalität der Kathodenstrahlabsorption bei mittleren Geschwindigkeiten; von A. Becker.*

Nachdem Hr. Lenard[1]) in seiner grundlegenden Untersuchung vom Jahre 1895 die angenäherte Massenproportionalität der Kathodenstrahlabsorption nachgewiesen und gleichzeitig erkannt hatte, daß in zweiter Näherung gewisse Abweichungen hiervon vorhanden sind, die auf spezifische Verschiedenheiten in der Beeinflussung der Kathodenstrahlen durch die verschiedenen Stoffe hindeuten, ist die Beziehung zwischen Absorption und Masse im Bereiche mittlerer Geschwindigkeiten insbesondere vom Verfasser[2]) und von Herrn Silbermann[3]) mit Erfolg näher studiert worden.[4])

Es handelt sich hier im wesentlichen um drei Fragen, nämlich:

1. Wie hängt die Absorption bei festgehaltener Strahlgeschwindigkeit von der Substanz ab oder welches ist für die verschiedenen Stoffe die Abweichung vom Massenproportionalitätsgesetz?

2. Wie hängt die Absorption einer Verbindung mit derjenigen ihrer elementaren Bestandteile zusammen und welchen Einfluß hat etwa die Art der chemischen Bindung?

3. Wie wird die jeweilige Massenabhängigkeit der Absorption von der Größe der Strahlgeschwindigkeit beeinflußt?

Trotz der Sorgfalt der genannten bisherigen Untersuchungen können diese Fragen durch sie nur in erster Näherung als zum Teil gelöst betrachtet werden. Neben den Schwierigkeiten prinzipieller Art, die in dem die Anordnung und Auswertung

1) P. Lenard, Wied. Ann. **51.** S. 225. 1894 und **56.** S. 255. 1895.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. **17.** S. 381. 1905; Verh. Naturf.-Vers. Karlsruhe S. 123. 1911 und Physikal. Ztschr. **12.** S. 1020. 1911.

3) J. Silbermann, Diss. Heidelberg 1912.

4) Siehe auch H. Baerwald, Verh. d. D. phys. Ges. **12.** S. 159. 1910 und Physikal. Ztschr. **11.** S. 145. 1910.

eines Versuchs äußerst erschwerenden Ineinandergreifen verschiedener Erscheinungen begründet sind und auf die von Hrn. Lenard[1]) in seiner kritischen Zusammenfassung der gegenwärtigen hierhergehörigen Kenntnis mit besonderer Deutlichkeit hingewiesen worden ist, sind es Schwierigkeiten technischer Art, die bisher der Gewinnung einer ausreichenden Versuchsgenauigkeit mehr oder weniger hindernd entgegenstanden, was dem Verfasser seit vielen Jahren Anlaß gab zu fortgesetzter Verfeinerung der erforderlichen experimentellen Hilfsmittel.

Die wichtigste Aufgabe in dieser Hinsicht war die Beschaffung einer Strahlenquelle, welche der Grundbedingung ausreichender Homogenität und Konstanz der gelieferten Strahlgeschwindigkeit genügt und den Einfluß einer etwaigen Inkonstanz der Strahlintensität auf das Versuchsergebnis völlig auszuschalten gestattet. Über die Lösung dieser Aufgabe konnte in einer früheren Veröffentlichung[2]) berichtet werden.

Um auch den genannten prinzipiellen Schwierigkeiten zu begegnen, gilt es, sowohl der Wahl der Versuchsweise als der Auswertung ihrer Ergebnisse die gegenwärtige Gesamtkenntnis aller den Kathodenstrahldurchgang durch Materie begleitenden Einzelvorgänge zugrunde zu legen. Zu berücksichtigen ist vor allem, daß neben der Absorption untrennbar eine *Geschwindigkeitsverringerung* einhergeht, durch welche ihrerseits das Gesamtergebnis des Absorptionsvorgangs in sehr erheblichem Maße beeinflußt wird. Da sich die Prüfung des Massenproportionalitätsgesetzes naturgemäß nur auf den Vergleich der Absorptionskoeffizienten verschiedener Stoffe bei genau gleicher Strahlgeschwindigkeit beziehen kann, so bedarf es in jedem Falle des Nachweises, wie weit diese Voraussetzung bei den einzelnen Vergleichsmessungen tatsächlich erfüllt ist. Alle Absorptionsmessungen müssen also notwendig durch entsprechende Geschwindigkeitsmessungen ergänzt werden, worauf auch Hr. Lenard[3]) mit Nachdruck hinweist.

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Spez. Teil III. 1918. Heidelberg, bei C. Winter.

2) A. Becker, Heid. Akad. 13. Abh. 1917. Inzwischen ist auch die Glühkathodenröhre durch Hrn. O. Eisenhut, Diss. Heidelberg 1921, für die Zwecke der quantitativen Kathodenstrahluntersuchung ausgebildet worden.

3) P. Lenard, Quantitatives S. 99.

Zu berücksichtigen ist außerdem, daß die Absorption nur dann in reiner Form meßbar wird, wenn auch die Begleiterscheinung der *Rückdiffusion* einflußlos gemacht wird, wie dies allein die schon früher vom Verfasser[1]) angewandte Methode der benachbarten Dicken hinter genügend großer Vorschaltdicke ermöglicht. Die Aussagen des Versuchs beziehen sich dann allerdings nur erst auf den sog. praktischen Absorptionskoeffizienten, dessen Wert noch durch die *Diffusion* mitbestimmt wird und daher nicht ohne weiteres zu Schlüssen auf die Konstitution der betreffenden Substanz benutzbar ist. Es handelt sich dabei aber immerhin um eine wohldefinierte Größe, die sich vom wahren Absorptionskoeffizienten nur durch Hinzutreten des von Hrn. Lenard eingeführten Umwegfaktors unterscheidet und also nur noch die Hinzunahme einer reinen Diffusionsmessung verlangt, wenn entschieden werden soll, wieviel von der etwa festgestellten Abweichung vom Massenproportionalitätsgesetz dem wahren Absorptionskoeffizienten und wieviel der Diffusion zuzuschreiben ist.

Es ist schließlich zu beachten, daß zu einwandsfreier Intensitätsmessung der Kathodenstrahlung nur die Ermittlung der Elektronenzahl bzw. der im Strahl transportierten gesamten Elektronenladung — oder einer damit proportionalen Größe — dienen kann und daß jede andere Meßmethode besonderer kritischer Prüfung bedarf.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, auf Grund der im Vorstehenden entwickelten Voraussetzungen die Massenabhängigkeit des *praktischen Absorptionsvermögens* für eine Reihe von Gasen mit einer die bisherige Kenntnis wesentlich überragenden Genauigkeit festzulegen. Jede zahlenmäßige Aussage wird zu diesem Zweck durch sorgfältige, variierte Kontrollbeobachtungen geprüft. Um namentlich eine genügend sichere Beantwortung der oben genannten zweiten Frage nach dem Einfluß chemischer Bindungen zu erreichen, werden nur sehr einfach zusammengesetzte und mit höchstmöglicher Reinheit hergestellte Gase untersucht[2]), da zu vermuten ist, daß der Einfluß der Bindung in komplizierteren Molekülen,

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 17. S. 412. 1905.

2) Ein Teil derselben ist auch bereits bei den älteren angeführten Untersuchungen benutzt worden.

wie sie von Hrn. Silbermann vornehmlich benutzt worden sind, stark verdeckt sein könnte. Die erforderliche Geschwindigkeitsuntersuchung wird auf dem Wege geeignet gewählter Absorptionsmessung durchgeführt. Es ist dies nicht nur eine mögliche, sondern eine beträchtlich empfindlichere Methode als die direkte Geschwindigkeitsmessung durch Strahlablenkung. Sie empfiehlt sich im gegenwärtigen Falle um so mehr, als nur Geschwindigkeitsvergleiche und nicht Absolutwerte verlangt werden. Als Intensitätsmeßmittel dient überwiegend der Vakuumkäfig. Daneben wird mit Absicht die Luftleitungsmethode benutzt, da hierdurch eine notwendige Kontrolle der Schlußfolgerungen und gleichzeitig ein erster Beitrag zu gewinnen ist zur Lösung der wichtigen Frage nach der Art des mit dem Absorptionsvorgang verknüpften Energieumsatzes.

Sämtliche Messungen beziehen sich auf eine durchschnittliche Kathodenstrahlgeschwindigkeit von etwa 0,4 Lichtgeschwindigkeit. Es zeigt sich, daß kleinere Änderungen dieses Wertes die gefundenen Ergebnisse nicht merklich beeinflussen, daß also die Massenbeziehungen der Absorption im allgemeinen keine sehr ausgesprochenen Geschwindigkeitsfunktionen sind.[1])

Versuchsanordnung.

Eine schematische Darstellung gibt Fig. 1. Strahlenquelle ist die in ihrer Konstruktion und Wirkungsweise früher[2]) eingehend beschriebene Kontrollkopfröhre, die unter Zwischenschaltung eines mehrere Liter betragenden Ballastraums an eine rotierende Quecksilberpumpe angeschlossen ist. Die Konstanz des einmal hergestellten Vakuums ist so vortrefflich, daß die Pumpe während der ganzen Dauer einer zusammenhängenden Versuchsreihe gänzlich außer Betrieb bleiben kann und die Höhe der von einem Induktorium gelieferten Entladungsspannung — gemessen durch Funkenschlagweiten, durch die austretende Kathodenstrahlgeschwindigkeit oder in besonders empfindlicher Weise durch die Kontrollanordnung der Röhre — streng unverändert bleibt. Die der Messung dienende Kathodenstrahlung tritt durch das Aluminium-

1) Über den Einfluß weitergehender Geschwindigkeitsvariation siehe P. Lenard, Quantitatives S. 100–103.

2) A. Becker, Heidelb. Akad. 13. Abh. 1917.

fenster F in den Gasabsorptionsraum G, der so breit gewählt ist, daß eine seitliche Begrenzung des Strahls nicht stattfindet. Den oberen Abschluß von G bildet eine ebene Messingscheibe, die auf einer zentralen Kreisfläche von etwa 1,2 cm Durchmesser auf etwa 0,1 mm Wanddicke abgedreht und von 13—35 Bohrungen F' in der Größe des Fensters F durchsetzt ist, welche durch aufgelegte lochfreie Aluminiumfolie abgedichtet sind. Durch sie tritt ein Teil der den Gasraum

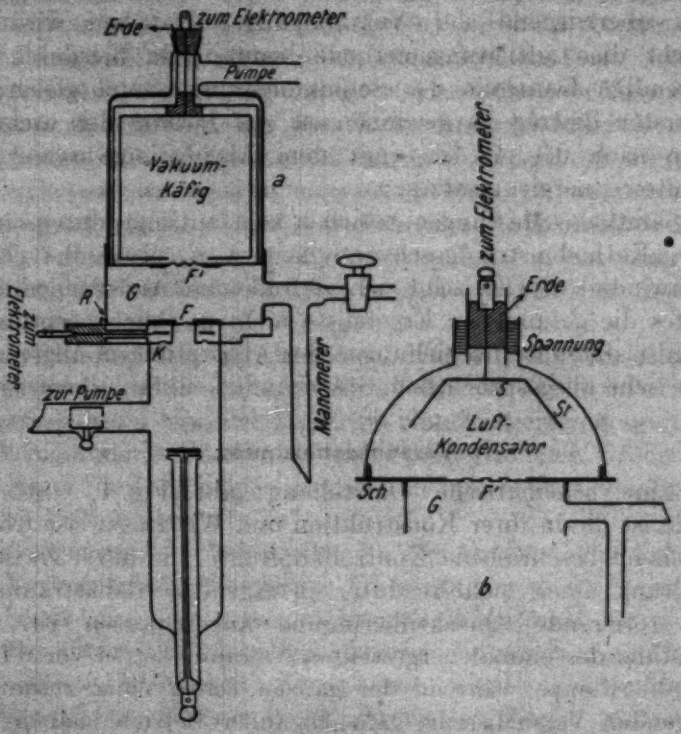


Fig. 1.

durchdringenden Kathodenstrahlen in den Meßraum ein. Dieser ist entweder ein Vakuumkäfig, der durch eine besondere Gaedepumpe evakuiert wird, oder ein Luftkondensator, wie ihn Fig. 1 b zeigt. Der letztere besteht aus einer auf die Lochscheibe *Sch* aufgeschraubten Messinghalbkugel von 12 cm Durchmesser, die auf eine Spannung aufgeladen wird, die ausreicht, im Kondensator in allen Fällen Sättigungsstrom hervorzurufen. Als Innenelektrode zur Aufnahme der er-

zeugten Elektrizitätsträger des einen Vorzeichens dient eine kleinere Messingscheibe S in 5 cm Abstand von der Fensterfläche, die an ihrem Rande einige Messingstäbchen St trägt, welche tiefer in den Luftraum hineinragen und die Erreichung der Sättigung erleichtern sollen. Die Dimension des Luftkondensators ist derart gewählt, daß die eintretenden Kathodenstrahlen praktisch nahe vollständig in der Luft absorbiert werden, ehe sie auf feste Wände treffen. Es handelt sich also um eine tiefe Meßkammer, deren Angaben durch die totale Sekundärstrahlung im Meßraum bestimmt sind.[1]) Um eine leichte Auswechslung der beiden Meßvorrichtungen zu ermöglichen, wird jede fest mit ihrem zugehörigen Gasabsorptionsraum verbunden und mit diesem unter Verwendung einer Paraffindichtung bei R auf den Kontrollkopf der Entladungsröhre aufgesetzt. Die Höhe des Absorptionsraums beträgt bei der Vakuumkäfiganordnung 4,65 cm, beim Luftkondensator 2,45 cm.

Meßverfahren.

Zur Intensitätsmessung der Kathodenstrahlen dienen zwei voneinander unabhängige Quadrant- oder Binantelektrometer. Das eine ist mit dem Hauptkondensator, das andere mit der Kontrollvorrichtung K verbunden. In Betracht kommt für alle Angaben das Verhältnis der Anzeigen beider Elektrometer, durch welches diese Angaben auf eine konstante Anfangsintensität der das Fenster F verlassenden Kathodenstrahlen bezogen werden. Es sei dieses Verhältnis im folgenden durchweg mit J schlechthin bezeichnet.

Bei der Ermittlung des Absorptionsvermögens eines beliebigen Gases handelt es sich im gegenwärtigen Falle nun nicht um die Festlegung absoluter Absorptionskoeffizienten, sondern vielmehr um den Vergleich der jeweiligen Absorption eines Gases mit derjenigen eines dem Vergleich zugrunde gelegten *Normalgases*. Als solches wählen wir der Einfachheit der Durchführung halber die gewöhnliche, durch Phosphorsäure getrocknete und durch Vorkühlung mit fester Kohlensäure von allen etwaigen verunreinigenden Dampfspuren befreite *atmosphärische Luft* bei gleicher Temperatur. Um diesen Vergleich so weit als irgend möglich sicherzustellen und nament-

1) Vgl. P. Lenard, Quantitatives S. 79—82.

lich von allen äußeren Verhältnissen insbesondere der Strahlerzeugung unabhängig zu machen, ist so zu verfahren, daß die Absorptionsmessungen in häufigem Wechsel unmittelbar nacheinander an dem beliebig gewählten Gas und an Luft vorgenommen werden. Dies setzt die Herstellung ausreichender Gasmengen und sorgfältige Spülungen des Versuchsraums voraus.

Zur vollständigen Lösung der gestellten Aufgabe genügt es nicht, die Durchlässigkeit jedes Gases etwa nur bei *einem* beliebigen Gasdruck festzustellen. Die Berücksichtigung aller in der Einleitung angeführten Gesichtspunkte verlangt vielmehr die messende Verfolgung des Ganges der Durchlässigkeit mit dem Gasdruck über einen ausgedehnten Druckbereich. Man erhält hierdurch je eine Druckintensitätskurve für das untersuchte Gas und für Luft, deren Vergleich erst die gesuchte Lösung ermöglicht. Greift man aus diesen Kurven die zu einer gleichen, zunächst beliebig gewählten Intensität gehörigen Drucke p_1 und p_γ heraus, so kann zwar hieraus in einfachster Weise die diesem Falle entsprechende Abweichung der Gasabsorption von der Massenproportionalität hergeleitet werden. Ist nämlich γ und a_1 der Absorptionskoeffizient von Gas und Luft für diesen Fall, und ist m das Massenverhältnis beider bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, so ist der Absolutwert der gesuchten Abweichung:

$$\Delta a = \gamma - m \cdot a_1 ,$$

und die relative Abweichung wird schließlich:

$$A = \frac{\Delta a}{m \cdot a_1} = \frac{1}{m} \frac{p_1}{p_\gamma} - 1 .$$

Dabei bleibt aber noch unbestimmt, wieweit dieser Wert noch durch Rückdiffusion und etwa unvollständige Herstellung des Normallaufs oder schließlich durch verschiedene Geschwindigkeitsverluste der Strahlen[1]) in den beiden verglichenen Fällen beeinflußt sein könnte. Hierüber entscheidet erst die Anwendung dieses Rechenverfahrens auf den gesamten experimentell festgestellten Kurvenverlauf. Was insbesondere die Prüfung der zum Vergleich kommenden wirksamen Strahlgeschwindigkeiten betrifft, so bieten sich hierzu sofort zwei sehr einfache und sichere Wege dar. Der eine, ohne weiteres

1) Wozu noch eine etwaige Inhomogenität der Ausgangsgeschwindigkeit kommen könnte.

gangbare besteht darin, daß man den Gang der Strahlgeschwindigkeit mit dem Druck für Gas und Luft aus dem Verlauf der Intensitätskurven direkt herleitet. Da in diesem Falle der Absorptionskoeffizient zweier verschiedener Körper zur Geschwindigkeitskontrolle dient, setzt man allerdings u. a. voraus, daß beide Koeffizienten innerhalb des geringen in Betracht kommenden Variationsbereichs die gleiche Funktion der Geschwindigkeit seien. Wenn die Berechtigung dieser Voraussetzung auch von vornherein kaum bezweifelbar ist, so besitzt doch der zweite Weg den Vorteil gänzlicher Einwandsfreiheit. Er besteht darin, daß man die Geschwindigkeit der in den Intensitätsmeßraum eintretenden Kathodenstrahlen durch die Höhe der Intensitätsverringerung kontrolliert, welche die Hinzufügung einer bestimmten Aluminiumfolie zur Bedeckung der Eintrittsfenster F' hervorruft. Führt man dies in den zu vergleichenden Fällen bei den äquivalenten Gasdrucken p_1 und p_2 durch, so ist im Falle der Gleichheit der Strahlgeschwindigkeiten auch Gleichheit der Intensitätsverringerung zu erwarten. Dies Meßverfahren ließ sich besonders leicht bei Verwendung des Luftkondensators durchführen. Man konnte hierzu einfach die Halbkugel von ihrer Grundplatte abschrauben, die Fensterfläche F' mit einem besonderen, durch einen Ring geeignet aufgedrückten Aluminiumblättchen bedecken und dann die Halbkugel in ihre ursprüngliche Lage bringen, ohne daß die Verhältnisse im Absorptionsraum zu ändern waren. Allerdings mußte man sich dann noch versichern, daß das Meßergebnis in diesem Falle ausschließlich der Kathodenstrahlung zugehörte. Die Prüfung des Ergebnisses mit der Anordnung des Vakuumkäfigs war daher, wenn auch technisch schwieriger durchführbar, nicht zu umgehen.

Was nun die Wirkungsweise der beiden verschiedenen Meßvorrichtungen im einzelnen betrifft, so ist folgendes in Betracht zu ziehen:

Der *Vakuumkäfig* mißt die primäre, die Fensterfolie durchsetzende Kathodenstrahlung und außerdem die Austritts-Sekundärstrahlung der Fensterfolie. Die letztere ist bei konstanter Geschwindigkeit der austretenden Primärstrahlmenge einfach proportional, und unsere Vergleichsmessungen sind also, sofern nur, wie von vornherein verlangt, gleiche Geschwindigkeiten dem Vergleich unterliegen, von ihr nicht

beeinflußt. Tritt neben der Kathodenstrahlung und durch sie erzeugt im Absorptionsraum *hochfrequente Wellenstrahlung* auf, so wird ihr etwa in den Vakuumkäfig eindringender Anteil zwar nicht gemessen; der Käfig empfängt aber auch die von diesem Anteil aus der Fensterfolie in Strahlrichtung lichtelektrisch ausgelöste Kathodenstrahlung, deren Ladung sich zu derjenigen der oben genannten Kathodenstrahlen addiert und also mitgemessen wird. Macht sich eine solche Wellenstrahlung bei den notwendigen Vergleichsmessungen überhaupt und, was dann anzunehmen ist, bei den beiden Gasen in verschiedenem Maße geltend, so sind also die Absorptionsmessungen mit dem Vakuumkondensator allein streng genommen nicht als einwandsfrei zu bezeichnen, wenn auch die hinzukommende Menge der lichtelektrischen Elektronen in den meisten Fällen relativ sehr geringfügig bleiben wird.

Der *tiefe Luftkondensator* zeigt die von der eintretenden Kathodenstrahlung im Luftraum erzeugte summarische totale Sekundärstrahlung an, die bei konstanter Eintrittsgeschwindigkeit wieder der eindringenden Kathodenstrahlintensität einfach proportional ist. Die Mitwirkung der Sekundärstrahlung des Fensters kommt ihrer sehr geringen Geschwindigkeit wegen hier praktisch kaum in Betracht. Tritt gleichzeitig *hochfrequente Wellenstrahlung* auf, so wird sowohl die totale Sekundärstrahlung ihrer lichtelektrisch erzeugten Wandstrahlen in Luft als auch ihre mit einem gewissen Wirkungsausfall behaftete direkte Gaswirkung[1]) gemessen. Das Verhältnis des Beitrags der Wellenstrahlung zu demjenigen der primären Kathodenstrahlung ist also jetzt jedenfalls ein anderes (größeres) als im Falle des Vakuumkondensators. Der Vergleich der Meßergebnisse beider Kondensatoren liefert also erst ein ausreichendes Kriterium für das Vorhandensein oder Fehlen von Wellenstrahlung. Die Verwendung beider Kondensatoren nebeneinander in gegenwärtiger Untersuchung erscheint sonach als eine Notwendigkeit.

Eine so weitgehende Durchführung der Vergleichsmessung erweist sich indes nicht bei allen Gasen als durchaus erforderlich. Betrachten wir beispielsweise eine Reihe von Gasen, die sich nur durch eine quantitative Verschiedenheit ihrer Zusammen-

1) Vgl. A. Becker u. H. Holthusen, Ann. d. Phys. 64. S. 625. 1921; Strahlentherapie 12. S. 331. 1921.

setzung aus den gleichen Elementen voneinander unterscheiden, so wird es genügen, die Prüfung auf Wellenstrahlung an dem einen oder anderen dieser Gase vorzunehmen, da insbesondere das Auftreten der Eigenstrahlung nur durch die einzelnen Elemente und nicht durch deren Gruppierung im Molekül bestimmt wird. Wir werden uns deshalb um so mehr damit begnügen können, das eingehende Verfahren der Untersuchung im folgenden nur an einigen ausgewählten Gasen im einzelnen darzustellen und im übrigen im wesentlichen uns auf die Zusammenstellung der Ergebnisse zu beschränken.

Versuchsergebnisse.

Untersucht wurden die Gase: Wasserstoff, die Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan, Äthylen, Propylen, Isobutylen, Trimethylen und die Halogenverbindungen Methylchlorid, Äthylchlorid und Methylbromid.

Auf die Reinheit derselben wurde besonderes Gewicht gelegt. Wo es durchführbar war, wurde eine Verflüssigung und Siedepunktsbestimmung vorgenommen, und andererseits diente die Verwendung tiefer Temperaturen zur Abscheidung etwa leichter kondensierbarer Begleitgase aus tiefer siedenden Gasen. Außerdem wurden in weitem Umfang Dichtebestimmungen vorgenommen. Zur Sicherstellung der Ergebnisse geschah dies im allgemeinen in der Weise, daß die zu einem Absorptionsversuch benutzten Gasmengen nach Abschluß dieses Versuchs unter sorgfältiger Evakuation aller Verbindungen in einen vorevakuierten Wägekolben überführt wurden, der durch eingehende Luftwägungen geeicht worden war. Die so erhaltenen Dichten wurden dann der Berechnung der Abweichung vom Massenproportionalitätsgesetz zugrunde gelegt.

Eine besonders weitgehende Untersuchung hat von den vom Massenproportionalitätsgesetz der Absorption wesentlich abweichenden Kohlenwasserstoffen das Propylen erfahren. Die hier vorliegenden Verhältnisse mögen daher zunächst näher betrachtet werden.

1. Propylen, $CH_3 \cdot CH : CH_2$, $m = 1{,}456$.

Um festzustellen, wie weit etwa verunreinigende Begleitsubstanzen die Untersuchung beeinflussen könnten, wurden zwei gänzlich verschiedene Herstellungsmethoden benutzt.

Ausgangssubstanzen waren im einen Falle Propylalkohol und sirupöse Phosphorsäure, im anderen Allylbromid oder Allyljodid mit Alkohol und Zinkstaub. Das entwickelte Gas wurde in beiden Fällen[1]) durch destilliertes Wasser, Natronlauge, Ätznatron, Phosphorpentoxyd, einen auf etwa — 40° C gehaltenen Vorkühler geleitet und dann in einem weiteren, in fester Kohlensäure stehenden Kühlgefäß zu einer wasserklaren Flüssigkeit kondensiert. Von hier konnte es unter

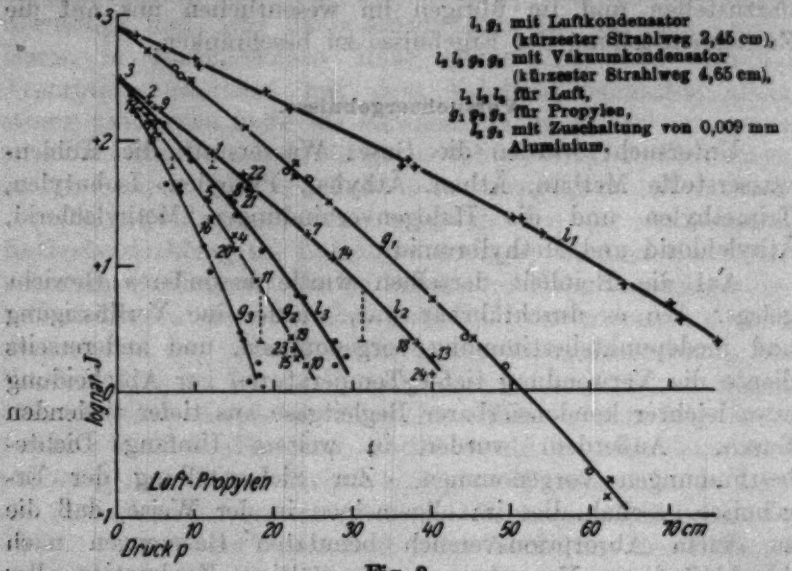


Fig. 2.

vorsichtiger Erwärmung bis zum Siedepunkt entweder unmittelbar in den Strahlabsorptionsraum oder auch zur Aufbewahrung in kleine Quecksilbergasometer übergeführt werden. Im letzteren Falle mußte das Gas vor seiner Einführung in den Absorptionsraum nochmals eine auf — 40° gehaltene Vorkühlung durchströmen. Eine Parallelleitung zum Absorptionsraum enthielt eine ähnliche, in fester Kohlensäure stehende Kühlröhre mit Metallfilter, durch welche die zur Vergleichsmessung notwendige atmosphärische Luft eingeleitet werden konnte.

Die Ergebnisse der Mehrzahl der Messungen sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Als Abszisse sind die Gasdrucke im

1) Im zweiten Falle kam noch eine Vorlage mit verdünntem Alkohol und alkoholbenetztem Zink direkt hinter dem Entwicklungskolben hinzu.

Absorptionsraum, als Ordinate die natürlichen Logarithmen der durchgehenden Intensität J, d. h. der auf konstante Anfangsintensität der Strahlen bezogenen Anzeigen des Strahlauffängers, aufgetragen. Jeder markierte Beobachtungspunkt ist ein Mittelwert aus durchschnittlich acht Einzelmessungen. In Kurve g_1 sind die für Propylen der oben an erster Stelle genannten Herstellungsart erhaltenen Werte mit o, die für das nach dem zweiten Verfahren erhaltene Gas gefundenen Werte mit + eingetragen. Da ein deutlicher Unterschied nicht vorhanden ist, wird die Herstellungsweise des Gases im folgenden nicht weiter betont. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Punkte erhalten wurden, ist beispielsweise aus der Numerierung der beiden zusammengehörigen Kurven l_2 und g_2 zu ersehen. In ähnlicher Weise wurde auch bei allen anderen Vergleichsmessungen verfahren. Etwaige nichtbeabsichtigte allmähliche oder auch plötzliche Änderungen der Versuchsbedingungen bleiben auf diese Weise auf die Vergleichsergebnisse ohne Einfluß. Man erkennt, daß solche Änderungen kaum merklich auftreten, da sich die zeitlich oft weit auseinander liegenden Einzelbeobachtungen sehr befriedigend einem gemeinsamen Kurvenlauf einordnen.

Dieser Kurvenlauf ist in allen Fällen anfänglich nahe linear, weicht aber mit wachsendem Druck mehr und mehr im Sinne wachsender Steilheit davon ab und deutet damit zunehmendes Absorptionsvermögen beider Gase an. Dieser Befund ist mit den älteren Angaben[1]), daß das Absorptionsvermögen als vom Druck unabhängig zu betrachten sei, insofern nicht in Widerspruch, als sich die damaligen Messungen auf erheblich kleinere Strahlwege und solche kleinere Druckintervalle beschränkten, innerhalb deren auch die neuen Messungen nur infolge ihrer gesteigerten Genauigkeit eine geringe Abweichung von der Linearität erkennen lassen. Unsere neuen Kurven berechtigen weiterhin zu dem Schluß auf vortreffliche Homogenität der benutzten Kathodenstrahlung, da anderenfalls nach Absorption der langsameren Anteile mit wachsendem Druck zunächst eine Vermehrung des Absorptionsvermögens und damit auf einer längeren Kurvenstrecke eine Kompensation des Einflusses der Strahlverlangsamung, d. h.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 17. S. 458f. 1905.

geradliniger Kurvenlauf, zu erwarten wäre. Dieser Schluß findet eine weitere Stütze durch den Vergleich der beiden Kurven l_2 und l_3 miteinander. Dieselben beziehen sich beide auf die Absorption der Luft. Sie unterscheiden sich aber dadurch, daß bei l_3 das Aluminiumfenster F der Kathodenröhre noch mit einer weiteren Aluminiumfolie von 0,009 mm Dicke bedeckt war unter Konstanthaltung der Erzeugungsbedingungen, d. h. der Anfangsgeschwindigkeit, der Strahlen.[1]) Diese Geschwindigkeit hat, wie die wesentlich vermehrte Steilheit von l_3 anzeigt, eine deutliche Verringerung erfahren, und der Kurvenlauf hat im übrigen ganz denselben Charakter wie vorher.

Um zum Vergleich Luft—Propylen zu kommen, stellen wir jetzt zunächst die mit dem *Vakuumkondensator* erhaltenen beiden Kurven l_2 und g_2 zusammen. Wir greifen die zu jeweils der gleichen Intensität (im Bereich[2]) lognat $J = 2$ bis 0,2) gehörigen Drucke p_1 und p_7 heraus und betrachten deren Verhältnis. Das Ergebnis findet sich unter I. in Tab. I.

Tabelle I.

lognat J	I. Vakuumkondensator			II. Vakuumkondensator mit 0,009 mm Al	III. Luftkondensator
	p_1 cm	p_7 cm	p_1/p_7	p_1/p_7	p_1/p_7
+ 2,2	—	—	—	—	1,75
2,0	10,0	5,8	1,72	1,73	1,74
1,8	13,8	8,1	1,70	1,73	1,73
1,6	17,5	10,3	1,70	1,74	1,71
1,4	21,1	12,6	1,68	1,72	1,72
1,2	24,7	14,5	1,70	1,70	1,72
1,0	28,1	16,8	1,67	1,69	1,71
0,8	31,3	18,5	1,69	1,71	1,69
0,6	34,5	20,5	1,68	1,68	1,67
0,4	37,2	22,3	1,67	1,67	1,68
0,2	40,0	24,0	1,67	1,69	—
			Mittel 1,69	1,71	1,71

1) Zum besseren Vergleich sind die beiden Kurven l_3 und g_3 soweit parallel mit sich verschoben worden, daß ihr Anfangspunkt mit dem von l_2 und g_2 zusammenfällt.

2) Nach Hrn. Lenards Angaben (Quantitatives S. 243) ist wohl in diesem ganzen Bereich nahe Normallauf der Strahlen anzunehmen.

Das Verhältnis ist innerhalb der Genauigkeit der Messung als konstant zu bezeichnen. Da nun die zu kleineren Intensitäten gehörigen Werte etwas kleineren Strahlgeschwindigkeiten zuzuordnen sind, können wir schließen, daß das Druckverhältnis von kleinen Änderungen der Geschwindigkeit offenbar nicht merklich beeinflußt wird. Daß auch etwas erheblichere Geschwindigkeitsänderungen, wie sie durch die Hinzufügung der oben genannten 0,009 mm dicken Aluminiumfolie erhalten werden, keinen merklichen Unterschied bringen, zeigt die Kolonne II von Tab. I, deren Angaben den beiden Kurven l_3 und g_3 entnommen sind.

Führen wir denselben Vergleich mit den beiden Kurven l_1 und g_1 durch, welche mit dem *Luftkondensator* und einem kürzesten Strahlweg von 2,45 cm erhalten wurden, so findet sich das wichtige Ergebnis der Kolonne III von Tab. I. Die beiden verschiedenen Meßverfahren machen also über das relative Absorptionsvermögen des Propylens genau gleiche Aussagen. Wir schließen daraus, daß im vorliegenden Falle die Mitwirkung hochfrequenter Wellenstrahlung in einer durch den Versuch erkennbaren Intensität nicht in Frage kommt[1]), und daß infolgedessen der Verlauf der erhaltenen Kurven ohne weiteres zu Aussagen über das Absorptionsvermögen reiner Kathodenstrahlung verwertbar ist.

Es bleibt noch festzustellen, wie weit unser Vergleichsverfahren sich, wie verlangt, bei beiden Gasen auf genau die gleiche, die Absorption bestimmende Geschwindigkeit bezieht, falls nur die Anfangsgeschwindigkeit der Strahlen (beim Austritt aus dem Fenster der Entladungsröhre) konstant gehalten ist. Hierzu zeigt das bisher betrachtete Ergebnis, daß die Änderungen des Absorptionskoeffizienten der beiden Gase mit wachsendem Druck ständig in gleichem Verhältnis stehen, so daß anzunehmen ist, daß auch die Geschwindigkeiten in gleichem Maße abnehmen. Dies bestätigt der folgende Versuch: Während der Druck der Luft im Absorptionsraum einmal 12,0 cm, ein anderes Mal 31,2 cm betrug, wurde die Intensitätsänderung im Vakuumkondensator gemessen, welche die Hinzufügung einer 0,0045 mm dicken Aluminiumfolie zur Bedeckung der Fenster F' verursachte. Diese Änderung ist (logarithmisch)

1) oder daß sie jedenfalls bei beiden Gasen in gleichem Maße beteiligt sein müßte, so daß ihr Einfluß auf die Vergleichsmessung ebenfalls herausfiele.

durch zwei von l_2 ausgehende gestrichelte Vertikale in Fig. 2 angezeigt. Dann wurde sofort danach der gleiche Versuch gemacht, wenn Propylen bei den äquivalenten Drucken 7,1 und 18,8 cm im Absorptionsraum war. Die Intensitätsänderung ist entsprechend durch zwei von g_2 ausgehende gestrichelte Vertikale dargestellt. Es zeigt sich, daß die Länge dieser Geraden mit zunehmendem Gasdruck, abnehmender Strahlgeschwindigkeit entsprechend, erheblich wächst, daß aber die beiden „äquivalenten" Geraden in jedem Falle gleichlang sind. *Der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen steht also*, wenigstens innerhalb unseres Versuchsbereichs, *in gleicher Beziehung zur Masse wie das Absorptionsvermögen.*[1])

Da das Druckverhältnis für gleiche Intensitäten sich vom Absolutwert der Drucke unabhängig erwies, konnte man schließlich versuchen, dieses Druckverhältnis durch gehäufte Vergleichsmessungen bei nahe gleichbleibender Intensität noch weiter sicherzustellen. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß immer abwechselnd nacheinander für Luft und Propylen bei sehr nahe äquivalenten Drucken Intensitätsmessungen mit dem Vakuumkondensator vorgenommen und dann diese Drucke auf exakte Gleichheit der Intensität korrigiert wurden. Das Ergebnis solcher Messungen[2]) und der gleichzeitigen Gasdichtebestimmungen zeigt Tab. II.

Tabelle II.

Propylen		m	Luft			p_1 korr.
p_7 cm	J_7		p_1 cm	J_1	p_1 korr. cm	p_7
40,57	0,836	1,450	67,19	0,848	67,35	1,66
40,23	0,851	1,450	67,10	0,866	67,30	1,67
36,74	0,370	1,465	63,25	0,412	64,49	1,75
36,51	0,360	1,465	63,37	0,375	63,85	1,75
36,53	0,387	1,465	63,49	0,379	63,45	1,74
33,95	0,625	1,453	58,02	0,677	58,94	1,74
34,08	0,648	1,453	58,47	0,697	59,30	1,74
32,67	0,360	1,434	53,36	0,413	54,96	1,68
32,05	0,367	1,434	53,51	0,397	54,43	1,69
	Mittel	1,452				1,71

1) Vgl. die analoge Bemerkung Hrn. Lenards, Quantitatives S. 103.

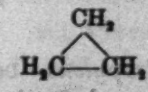
2) Die Absolutwerte der mitgeteilten Intensitäten J der verschiedenen Messungen sind nicht miteinander vergleichbar, da sie nicht immer auf die gleiche Kapazität der Meßanordnung bezogen sind.

Man erkennt eine volle Übereinstimmung des so gefundenen Mittelwerts des Druckverhältnisses mit den vorhergehenden Bestimmungen. Auch das durch Wägung ermittelte Massenverhältnis m ist mit dem aus den Molekulargewichten folgenden Werte in sehr befriedigendem Einklang.

Aus der Gesamtheit der Messungen ergibt sich für die *relative Abweichung der Kathodenstrahlabsorption des Propylens von der Massenproportionalität* der Wert

$$A = 0{,}173 \quad \text{oder} \quad 17{,}3 \text{ v. H.}$$

2. Trimethylen.



$m = 1{,}456.$

Die Untersuchung dieses mit dem Propylen isomeren Gases ist von besonderem Interesse.

Die Herstellung geschah mittels Trimethylenbromid, Zinkstaub und Alkohol. Zur Reinigung und Abtrennung des begleitenden Propylens wurde das Gas durch Wasser, Brom, Natronlauge, stark verdünnte Kaliumpermanganatlösung[1]), Ätznatron, Phosphorpentoxyd und eine auf $-80°$ gehaltene Kühlspirale geleitet, um danach bei der Temperatur der festen Kohlensäure zu einer klaren Flüssigkeit kondensiert zu werden.

Da die Voruntersuchung kein merklich anderes Verhältnis des Absorptionsvermögens zu Luft zeigte als Propylen, wurde hier der sicherere Weg eingeschlagen, das Gas nicht mit Luft, sondern unmittelbar mit Propylen zu vergleichen. Das Verfahren war das im vorhergehenden Falle zuletzt mitgeteilte. Die beiden Gase wurden abwechselnd nacheinander in den Absorptionsraum überführt und bei sehr nahe gleichen Drucken auf Durchlässigkeit untersucht. Zu ermitteln war dann dasjenige Druckverhältnis, das auf gleiche Durchlässigkeit korrigiert ist. Tab. III enthält das Ergebnis.

Haben beide Gase gleichen Druck, so zeigt das Trimethylen in allen Fällen etwas größere Durchlässigkeit, wenn der Unterschied auch relativ gering ist. *Die Abweichung seiner Ab-*

1) Dieselbe zeigte keine Spur von Entfärbung.

Tabelle III.

Propylen			Trimethylen				$\frac{p_\gamma}{p_\gamma'\text{ korr.}}$
p_γ cm	J_γ	m	p_γ' cm	J_γ'	p_γ' korr. cm	m'	
29,46	0,510	1,468	29,44	0,544	29,86	1,460	0,986
29,44	0,510	1,468	29,46	0,541	29,83	1,460	0,987
30,09	0,511	1,453	30,10	0,536	30,41	1,458	0,989
30,07	0,516	1,453	30,09	0,533	30,30	1,458	0,992
30,04	0,522	1,453	30,07	0,539	30,28	1,452	0,992
42,87	0,384	1,454	42,98	0,400	43,21	1,452	0,992
42,80	0,391	1,154	43,11	0,390	43,11	1,452	0,993
	Mittel	1,458				1,456	0,990

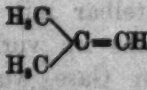
sorption von derjenigen des Propylens berechnet sich zu $A = -0{,}01$ oder $-1{,}0$ v. H., so daß die Abweichung von der Massenproportionalität (gegen Luft)

$$A = 0{,}161 \quad \text{oder} \quad 16{,}1 \text{ v. H.}$$

wird. Wir haben damit ein Anzeichen dafür, daß Konstitutionseinflüsse auf die Kathodenstrahlabsorption zwar jedenfalls sehr gering sind, aber doch nicht gänzlich zu fehlen scheinen. Unser gegenwärtiges Ergebnis weißt auf eine geringe Abnahme des Absorptionsvermögens infolge Ringbildung hin.

Wir gehen zur Betrachtung polymerer Verbindungen über.

3. Isobutylen.



$m = 1{,}941.$

Dasselbe wurde hergestellt aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure, durch etwas verdünnte Schwefelsäure[1]), Natronlauge, Ätznatron und Phosphorpentoxyd geleitet, in einer auf 0° gehaltenen Schlange vorgekühlt und bei $-20°$ kondensiert. Beim Eintritt in den Absorptionsraum durchströmte es nochmals eine auf $-5°$ gehaltene Kühlschlange. Daß eine Beimischung

1) Namentlich zur Abhaltung von Alkoholdampf und in solcher Verdünnung angewandt, daß eine erhebliche Absorption von Isobutylen ausgeschlossen blieb.

des isomeren β-Butylens jedenfalls nicht vollständig vermieden war, kann in erster Näherung die beabsichtigte Untersuchung kaum gestört haben.

Es sind in der Hauptsache auch hier Vergleichsmessungen mit Luft nach Art der zuvor betrachteten ausgeführt worden. Das Ergebnis enthält in gekürzter Form Tab. IV.

Tabelle IV.

p_y cm	m	p_1 korr. cm	$\frac{p_1 \text{ korr.}}{p_y}$
	mit Vakuumkondensator		
15,25	1,932	34,92	2,29
15,31	1,932	35,14	2,30
15,07	1,932	34,06	2,26
	mit Luftkondensator		
22,81	1,918	51,75	2,27
22,74	1,918	51,89	2,28
31,10	1,947	70,29	2,26
32,45	1,951	72,60	2,24
	Mittel 1,933		2,27

Die relative Abweichung von der Massenproportionalität wird hiernach im Mittel $A = 0{,}174$ oder 17,4 v. H., d. i. sehr nahe der auch für Propylen gefundene Wert.

4. Äthylen.

$$H_2C = CH_2. \quad m = 0{,}971.$$

Zur Herstellung diente Äthylalkohol und Schwefelsäure. Das Gas wurde zur Reinigung durch konzentrierte Schwefelsäure, Natronlauge, Ätznatron, Phosphorpentoxyd und eine auf die Temperatur der festen Kohlensäure abgekühlte Schlangenröhre geleitet und dann in kleinen Quecksilbergasometern gesammelt.

Die mit den beiden Kondensatoren durchgeführten Messungen ergaben folgendes:

Tabelle V.

p_7 cm	m	p_1 korr. cm	$\frac{p_1 \text{ korr.}}{p_7}$
	mit Vakuumkondensator		
22,77	0,974	25,86	1,135
22,78	0,974	25,85	1,135
42,08	0,969	48,40	1,150
47,50	0,969	54,23	1,142
47,50	0,969	54,20	1,141
47,45	0,972	53,92	1,137
47,40	0,972	53,55	1,130
	mit Luftkondensator		
49,70	0,974	57,29	1,153
49,60	0,974	57,28	1,155
49,62	0,974	57,09	1,150
54,25	0,968	61,77	1,138
55,48	0,969	65,08	1,173
55,48	0,969	64,65	1,165
	Mittel 0,971		1,146

Das Druckverhältnis ist innerhalb der Meßgenauigkeit weder von der Absoluthöhe der Drucke noch von dem Meßverfahren abhängig. Für die Abweichung von der Massenproportionalität ergibt sich

$$A = 0{,}180 \quad \text{oder} \quad 18{,}0 \text{ v. H.}$$

Wir wenden uns jetzt zwei Vertretern der Methanreihe zu.

5. Methan.

CH_4. $m = 0{,}555$.

Dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat und Ätzbaryt, gereinigt durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure und Hindurchleiten durch eine auf die Temperatur der festen Kohlensäure abgekühlte Spirale.

Die zunächst mit dem Luftkondensator durchgeführten Vergleichsmessungen ergaben:

Tabelle VI.

p_γ cm	m	p_1 korr. cm	$\frac{p_1 \text{ korr.}}{p_\gamma}$
74,25	0,558	52,57	0,708
71,80	0,554	51,03	0,711
71,8	0,554	51,85	0,722
71,9	0,554	52,00	0,723
73,0	0,556	52,42	0,718
73,0	0,556	52,43	0,718
72,95	0,556	52,25	0,716
72,95	0,556	52,61	0,721
71,40	0,556	50,67	0,710
73,92	0,556	52,10	0,705
50,30	0,558	36,05	0,716
48,50	0,552	34,45	0,710
29,15	0,552	21,45	0,736
	Mittel 0,555		0,716

Hieraus berechnet sich die relative Abweichung zu

$$A = 0{,}290 \quad \text{oder} \quad 29{,}0 \text{ v. H.}$$

Zur Prüfung dieses Ergebnisses und gleichzeitig der für Äthylen gefundenen Werte wurde ein unmittelbarer *Vergleich der Absorption von Methan und Äthylen* ohne Zuhilfenahme der Luft mit dem Vakuumkondensator durchgeführt. Es erfolgte also abwechselnd eine Intensitätsmessung mit jedem dieser beiden Gase bei möglichst äquivalenten Drucken und hierauf nach Maßgabe des Versuchsergebnisses eine Korrektion dieser Drucke auf völlige Gleichheit der Intensitäten. Dabei fand sich:

Tabelle VII.

Methan		Äthylen		$\frac{p_\gamma}{p_\gamma' \text{ korr.}}$
p_γ cm	m	p_γ' korr. cm	m'	
50,28	0,556	31,36	0,970	1,603
58,70	0,556	37,0	0,970	1,587
73,12	0,558	45,90	0,969	1,593
73,22	0,554	45,74	0,969	1,601
73,12	0,554	45,84	0,972	1,595
	Mittel 0,556		0,970	1,596

Nun ist

$$\frac{A'+1}{A+1} = \frac{m}{m'} \cdot \frac{p_\gamma}{p_\gamma'},$$

wenn mit A die auf Luft bezogene relative Abweichung von der Massenproportionalität bezeichnet wird und die Striche sich auf Äthylen beziehen. Nach Tab. VII wird $\frac{A'+1}{A+1} = 0{,}915$, und damit stimmt das Ergebnis der direkt auf Luft bezogenen Versuche $\frac{1{,}180}{1{,}290} = 0{,}915$ vollkommener überein als bei der Genauigkeit der einzelnen Messungen zu erwarten war, wenn man außerdem berücksichtigt, daß die einen Werte mit dem Luftkondensator, die anderen mit dem Vakuumkäfig gewonnen worden sind.

6. Äthan.

H_3C-CH_3. $m = 1{,}040$.

Das in verflüssigtem Zustand käuflich bezogene Gas wurde unter Abkühlung auf $-80°$ in den Absorptionsraum eingeführt. Die Vergleichsmessungen mit Luft erfolgten mit dem Luftkondensator. Folgendes sind die Ergebnisse:

Tabelle VIII.

p_γ cm	m	p_1 korr. cm	$\frac{p_1 \text{ korr.}}{p_\gamma}$
43,20	1,042	56,26	1,302
43,08	1,042	55,72	1,293
51,43	1,041	64,80	1,260
51,87	1,039	65,93	1,271
56,12	1,039	72,33	1,289
	Mittel 1,041		1,283

Daraus findet sich die relative Abweichung

$A = 0{,}232$ oder 23,2 v. H.

7. Wasserstoff.

H_2. $m = 0{,}0698$.

Derselbe wurde hergestellt aus verkupfertem reinem Zink mit verd. Schwefelsäure, gereinigt durch dest. Wasser, Natronlauge und Pyrogallol, Ätznatron und durch Abkühlung auf die Temperatur der flüss. Luft.

Als Meßmittel diente der Luftkondensator. Um möglichst weitgehend Normallauf der Strahlen und eine genügende Genauigkeit der Messung zu erhalten, konnte das Gas nur bei Drucken von nahe 1 Atmosphäre angewandt werden. Tab. IX gibt die Einzelwerte der gefundenen Abweichung und deren Mittel.

Tabelle IX.

p_7 cm	m	p_1 korr. cm	$\frac{p_1 \text{ korr.}}{p_7}$	A
73,84	0,0706	10,73	0,145	1,054
73,77	0,0706	10,18	0,138	0,955
72,82	0,0728	10,53	0,145	0,986
72,85	0,0702	9,95	0,136	0,946
73,02	0,0702	10,41	0,142	1,031
70,02	0,0702	9,46	0,135	0,925
74,27	0,0700	10,70	0,144	1,058
74,14	0,0700	10,53	0,142	1,028
74,02	0,0700	9,88	0,133	0,907
75,26	0,0705	10,68	0,142	1,013
Mittel	0,0705		0,140	0,990
				oder 99,0 v. H.

Die Schwankungen der Werte sind hier ziemlich beträchtlich. Das Absorptionsvermögen zeigt sich nahe von doppelter Größe, als nach dem Gesetz der Massenproportionalität zu erwarten wäre. Die Abweichung würde also fortfallen, wollte man die Absorption nicht dem Molekulargewicht, sondern der Ordnungszahl der Substanz im periodischen System proportional setzen.

Wir wenden uns jetzt einigen Halogenverbindungen zu. Die zuerst von Hrn. Silbermann gefundene, teilweise sehr erhebliche Abweichung der Halogene vom Massenproportionalitätsgesetz macht es notwendig, hier eingehendere systematische Untersuchungen vorzunehmen, wie dies im Vorhergehenden mit dem Propylen geschah. Die beiden untersuchten Chloride seien gemeinschaftlich betrachtet.

8. Methylchlorid. CH_3Cl. $m = 1{,}748$.

9. Äthylchlorid. $H_3C{-}CH_2Cl$. $m = 2{,}233$.

Beide Stoffe wurden in kondensiertem Zustande von E. Merck bezogen. Die wiederholt nach den einzelnen Versuchen durchgeführten Dichtebestimmungen schwankten inner-

halb der Versuchsgenauigkeit um die theoretischen Werte; die letzteren sollen daher den nachfolgenden Berechnungen zugrunde gelegt werden.

Das Ergebnis der systematischen Druckintensitätsmessungen, die in ähnlicher Reihenfolge durchgeführt wurden, wie dies in Fig. 2 näher angegeben worden war, wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Die obere Kurvenschar umfaßt die Messungen mit dem Luftkondensator, die untere bezieht sich auf den Vakuumkondensator. Der zusammengehörige Verlauf der Durchlässigkeit von Luft und Methylchlorid wird durch

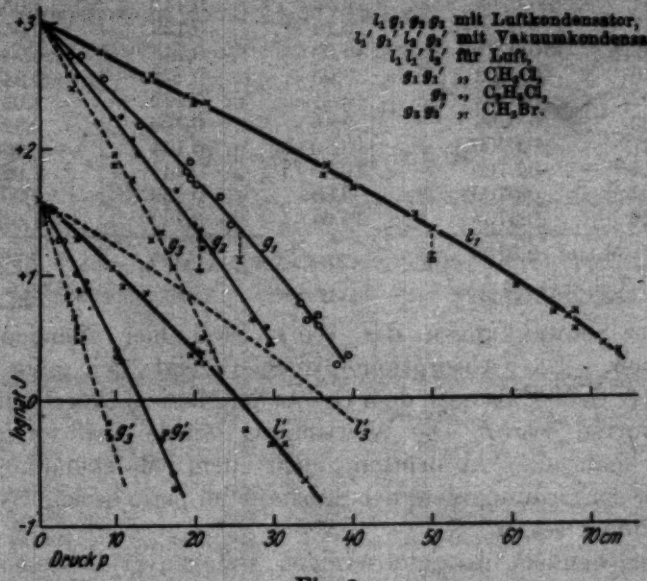


Fig. 3.

die Kurven $l_1 g_1$ bzw. $l_1' g_1'$ dargestellt. Der Intensitätsgang mit dem Druck für Äthylchlorid wird für den Luftkondensator durch die Kurve g_2 gegeben. Die zugehörige Luftkurve fällt mit l_1 nahe, aber nicht vollständig zusammen. Sie wurde in Fig. 3 nicht mit aufgeführt, um die Übersicht nicht zu erschweren. Aus gleichem Grunde ist das zum Vakuumkondensator gehörige Kurvenpaar des Äthylchlorids ganz weggelassen worden.

Alle in Rede stehenden Kurven zeigen den schwach gekrümmten Verlauf, der schon früher in Fig. 2 zu erkennen war und den mit dem Druck wachsenden Geschwindigkeits-

verlust der Strahlen andeutet. Um die Beziehung der Absorption zur Masse festzulegen, vergleichen wir wieder die zu jeweils der gleichen Intensität gehörigen Drucke von Gas und Luft, wobei sich ergibt:

Tabelle X.

Vakuumkondensator			Luftkondensator		
lognat J	p_1/p_7		lognat J	p_1/p_7	
	CH_3Cl	C_2H_5Cl		CH_3Cl	C_2H_5Cl
1,2	2,000		2,4	1,950	2,602
1,0	1,963	2,567	2,2	1,938	2,581
0,8	1,971	2,582	2,0	1,931	2,607
0,6	1,954	2,566	1,8	1,947	2,549
0,4	1,980	2,560	1,6	1,972	2,540
0,2	1,950	2,550	1,4	1,976	2,542
0	1,954	2,546	1,2	1,964	2,547
−0,2	1,945	2,550	1,0	1,967	2,543
−0,4	1,937	2,527	0,8	1,954	2,510
−0,6	1,931	2,515	0,6	1,946	2,500
			0,4	1,920	2,500
Mittel	1,959	2,551		1,951	2,547

Ebenso wie früher beim Propylen ist auch bei beiden Chloriden die Aussage beider Kondensatoren dieselbe, so daß auch hier keine Andeutung für die Mitwirkung von Hochfrequenzwellen bei der Messung des Absorptionsvorgangs vorhanden ist. Der geringe Gang des Druckverhältnisses mit wachsendem Gasdruck, der schon beim Propylen erkenntlich war, tritt auch hier auf; die Genauigkeit der Beobachtungspunkte dürfte aber kaum so groß sein, daß mit ihm ernstlich gerechnet werden müßte.

Was die Prüfung auf Gleichheit der Geschwindigkeiten im Falle der Gleichheit der Intensitäten betrifft, so verweisen wir auf die drei gestrichelten Vertikalen, die von den Kurven l_1, g_1 und g_2 ausgehen und deren Länge, wie sie durch Querstriche markiert aus den einzelnen Versuchen erhalten worden ist, ein Maß für die Strahlabsorption in einem über F' hinzugefügten, 0,0045 mm dicken Aluminiumblättchen ist. Aus der nahe völligen Gleichheit dieser Länge schließen wir, daß auch bei den hier untersuchten Chloriden die Geschwindigkeitsabnahme der Kathodenstrahlen zur Masse in der gleichen

Beziehung steht wie die Absorption, so daß auch der gegenwärtige Vergleich der Absorption sich auf Gleichheit der maßgebenden Geschwindigkeiten bezieht.

Der vorstehenden Ermittlung der äquivalenten Gasdrucke haben wir den graphisch ausgeglichenen Kurvenverlauf der Fig. 3 zugrunde gelegt. Um das so erhaltene Druckverhältnis weiter zu prüfen, wurden mehrere Reihen unmittelbarer Vergleichsmessungen bei einigen wenigen festgewählten Drucken durchgeführt, um hieraus nach Maßgabe der beobachteten durchgehenden Intensitäten die äquivalenten Drucke herzuleiten. In Tab. XI ist der jeweilige Luftdruck, bei dem der Vergleich ausgeführt wurde, mit den Quotienten der gefundenen äquivalenten Drucke zusammengestellt. Äthylchlorid ist nur noch mit dem Vakuumkondensator untersucht worden, Methylchlorid auch noch mit dem Luftkondensator. Beim Vergleich der Ergebnisse ist zu beachten, daß wegen der Verschiedenheit der Strahlwege bei beiden Anordnungen ein Gasdruck p bei der ersteren einem Druck $1{,}9 \times p$ bei der letzteren äquivalent ist. Die beim Vakuumkondensator angewandten Drucke sind deshalb im Durchschnitt erheblich geringer.

Tabelle XI.

CH_3Cl				C_2H_5Cl	
Vakuumkondensator		Luftkondensator		Vakuumkondensator	
p_1 cm	p_1/p_7	p_1 cm	p_1/p_7	p_1 cm	p_1/p_7
13,4	2,018	42,31	1,987	18,75	2,504
13,5	1,960	56,54	1,984	18,86	2,505
20,06	1,980	56,24	1,940	20,19	2,575
20,08	1,980	56,64	1,970	20,35	2,566
20,96	1,987	56,42	1,959	22,10	2,572
21,36	1,985	59,21	1,993	23,03	2,545
23,10	2,032	58,95	1,965	26,60	2,558
29,40	2,022	59,76	1,971	26,85	2,474
30,80	1,970				
Mittel	1,993		1,971		2,537

Ein Gang mit dem Druck ist hier nicht zu bemerken. Da jetzt auch nur mittlere Gasdrucke in Betracht kommen, ist eine Zusammenstellung dieser Werte mit den Durchschnitts-

werten der Tab. X ohne weiteres zulässig. Die Gesamtheit der mitgeteilten Messungen ergibt sonach für

Methylchlorid	Äthylchlorid
$p_1/p_7 = 1{,}968.$	$p_1/p_7 = 2{,}545.$
$A = 0{,}126$ oder 12,6 v. H.	$A = 0{,}140$ oder 14,0 v. H.

10. Methylbromid.

$CH_3Br.$ $m = 3{,}287.$

Ebenfalls in kondensiertem Zustand von E. Merck bezogen. Die mehrfach wiederholten Dichtebestimmungen ergaben Werte, die sich höchstenfalls um 0,3 v. H. vom oben verzeichneten theoretischen Wert unterschieden, so daß mit dem letzteren gerechnet werden darf.

Das Ergebnis der Druckintensitätsmessungen ist in Fig. 3 durch die gestrichelten Kurven g_3 und g_3' veranschaulicht; zur ersteren gehört in Annäherung die Luftkurve l_1, zur letzteren die gestrichelt nur angedeutete Luftkurve l_3'. Während die Geschwindigkeit der benutzten Kathodenstrahlen im ersten Falle mit derjenigen der zuvor betrachteten Versuche nahe völlig übereinstimmt, ist sie im zweiten Falle bei den Messungen mit dem Vakuumkondensator etwas größer. Während die Kurve g_3 ganz denselben Charakter hat wie die zuvor besprochenen, fällt bei g_3' die vollkommene Linearität innerhalb des angewandten Druckbereichs auf. Bilden wir wieder für beide Fälle das zu jeweils gleichen Ordinaten gehörige Druckverhältnis für Luft und Versuchsgas, so findet sich:

Tabelle XII.

Vakuumkondensator		Luftkondensator	
lognat J	p_1/p_7	lognat J	p_1/p_7
1,0	5,756	2,4	3,333
0,8	5,610	2,2	3,354
0,6	5,400	2,0	3,238
0,4	5,170	1,6	3,287
0,2	5,000	1,2	3,274
0	4,847	1,0	3,360
−0,2	4,673	0,6	3,328
−0,4	4,552	0,4	3,308
−0,6	4,460	0,2	3,391
	Mittel		3,320

Wie hieraus ersichtlich wird, zeigt das Methylbromid ein gänzlich anderes Bild als die bisher betrachteten Gase. Die mit den beiden verschiedenen Kondensatoren erhaltenen Werte zeigen jetzt sehr erhebliche Unterschiede. Während das mit dem Luftkondensator gefundene Druckverhältnis keinen merklichen Gang mit der Absoluthöhe der Drucke besitzt, ist bei den Messungen mit dem Vakuumkondensator ein sehr erheblicher Gang in dem Sinne vorhanden, wie er auch früher schon ganz schwach angedeutet war. Andererseits ist der Absolutwert des Druckverhältnisses im letzteren Falle durchweg beträchtlich größer als im ersteren. Es war hier besonders wichtig, diese Ergebnisse durch unmittelbare Vergleichsmessungen nach Art der auch bei den anderen Gasen durchgeführten zu prüfen. Tab. XIII enthält die auf diesem Wege für einige ausgewählte Drucke erhaltenen Beobachtungswerte.

Tabelle XIII.

Mit Vakuumkondensator.

p_γ	2,98	3,10	4,56	4,57	5,11	5,41	8,02	8,10 cm
p_λ / p_γ	5,85	5,85	5,53	5,34	5,16	4,86	4,56	4,51

Mit Luftkondensator.

p_γ	10,0	14,0	14,1	14,3	16,8	16,8	16,9	17,5 cm
p_λ / p_γ	3,45	3,64	3,40	3,58	3,59	3,58	3,56	3,42

Mittel $p_\lambda / p_\gamma = 3{,}53$.

Das frühere Ergebnis bestätigt sich hierdurch völlig. Der mit dem Vakuumkondensator erneut gefundene Gang ist auch quantitativ mit dem in Tab. XII verzeichneten in gutem Einklang, wie man nach richtiger aus Fig. 3 ersichtlicher Zuordnung von Intensität und Druck erkennen kann.

Die Abweichung der Absorption von der Massenproportionalität würde beim Vakuumkondensator im Durchschnitt 58 v. H. betragen, während der Luftkondensator nach Tab. XII nur 1,0 v. H. und nach Tab. XIII den nur wenig davon verschiedenen Wert 7,4 v. H. ergibt.

Wir sehen die Ursache dieses eigenartigen Verhaltens des Methylbromids, das sich in ganz ähnlicher Weise bei den Jodiden wiederfindet, in der Mitwirkung von im Gas auf Kosten absorbierter Kathodenstrahlenergie erzeugter hoch-

frequenter Wellenstrahlung relativ geringen Durchdringungsvermögens[1]), die noch näherer Untersuchung bedarf.[2]) Für den gegenwärtigen Versuchszweck liegt hierin ein deutlicher Hinweis auf die Notwendigkeit systematisch variierter Versuche in allen Fällen, wo es sich um sichere Aussagen über das Verhalten reiner Kathodenstrahlung in der Materie handelt. Auf Grund solcher Versuche sind wir zweifellos berechtigt, die in den vorhergehenden Abschnitten 1—9 mitgeteilten quantitativen Beziehungen als unverfälschte Ergebnisse des Durchgangs reiner Kathodenstrahlung durch die betreffenden Stoffe auszuwerten.

Bevor wir dazu übergehen, möge noch eine Bemerkung über die *Genauigkeit der gefundenen Werte* eingeschaltet werden. Die erreichbare Höhe der Genauigkeit ist im wesentlichen begrenzt durch die außerordentliche Variabilität des Absorptionsvermögens mit der Strahlgeschwindigkeit, die sich bei der Intensitätsmessung um so mehr störend bemerkbar machen kann, je mehr Absorption im Versuchsraum stattfindet und je größer die Verschiedenheit der Strahlabsorption im Hauptbeobachtungsraum und bei der Kontrollanordnung ist. Bei Fragen der hier betrachteten Art, deren Beantwortung wie hier gezeigt worden ist, nicht notwendig an die Einhaltung einer streng unveränderlichen Strahlgeschwindigkeit gebunden ist, kann eine von kleinen Geschwindigkeitsänderungen weitgehend unabhängige und daher großer Genauigkeit fähige Messung durch Herstellung möglichster Symmetrie in den Absorptionsverhältnissen im Hauptmeß- und Kontrollraum erreicht werden.[3]) In gegenwärtiger Untersuchung ist diese Symmetrie für mittlere Drucke hergestellt worden. Sie bleibt dann zwar im Gebiet kleinerer und größerer Drucke nicht erhalten; jedoch bleibt der Einfluß von Geschwindigkeitsänderungen auch hier noch klein, und er fällt im Mittel um

---

1) Es zeigt sich, daß es nicht gelingt, diese Hochfrequenzwellen etwa dadurch nachzuweisen, daß man, während sich Luft im Absorptionsraum befindet, die Fensterdicke F' soweit steigert, bis gerade kein Intensitätsnachweis im Luftkondensator mehr erfolgt, und dann die Luft durch Methylbromid ersetzt, um hierbei eine Anzeige für hinzukommende Strahlung zu erhalten.

2) Ein erster Versuch in dieser Richtung ist von Hrn. Friedrich Mayer, Diss. Heidelberg 1917, veröffentlicht worden.

3) Vgl. A. Becker, Heidelb. Akad. 13. Abh. 1917. S. 15; J. Silbermann, Diss. Heidelberg 1912.

so leichter heraus, als Zunahme und Abnahme der Geschwindigkeit die Messung in entgegengesetzter Richtung beeinflussen.

Die tatsächlich erreichte Genauigkeit wird am besten aus der Lage der in den Figg. 2 und 3 verzeichneten Beobachtungspunkte zu den ausgezogenen Kurven ersichtlich. Wenn jeder einzelne Punkt auch zum Teil merklich vom Durchschnittslauf abweicht, so liefert doch die Gesamtheit der großen Zahl von Einzelversuchen ein Gesamtergebnis, das kaum mehr einen der Willkür überlassenen Spielraum in der qualitativen Auswertung zuläßt. Zur genügend sicheren Festsetzung der gesuchten Massenbeziehung der Absorption ist allerdings eine sehr weitgehende Sicherheit in der Ermittlung der maßgebenden Quotienten der äquivalenten Drucke erforderlich. Da ein Fehler von nur 1 v. H. dieses Quotienten die relative Abweichung von der Massenproportionalität um nahe10 v. H. fälschen kann, so können auch die gegenwärtig erhaltenen Werte dieser Abweichung teilweise kaum Anspruch auf größere Genauigkeit als 10 v. H. erheben. Wir dürfen daraus weiter schließen, daß eine Feststellung dieser Abweichung bis auf 1 v. H. nur dann erreichbar erschiene, wenn es etwa später gelänge, durch Anwendung neuer Gesichtspunkte und erheblich größerer Hilfsmittel die Meßgenauigkeit auf 0,1 v. H. zu steigern. Dann wäre wohl auch die Frage nach der ausreichenden Homogenität der untersuchten Gase besonderer Untersuchung zu unterwerfen. Soweit im gegenwärtigen durch Dichtebesimmungen, durch den unmittelbaren Augenschein und den zeitlichen Gang der Versuche festzustellen war, konnten Einflüsse etwaiger Disoziationen oder Komplexbildungen nicht nachgewiesen werden.

Folgerungen.

Wenn wir versuchen, aus den Ergebnissen der Absorptionsmessungen einige weitere Schlüsse zu ziehen, so ist zu beachten, daß deren Sicherheit in noch erheblicherem Maße von der Genauigkeit dieser Messungen abhängt als diejenige der Abweichungen von der Massenproportionalität, die wir den Folgerungen zugrunde legen. Es werde unter dieser Voraussetzung versucht, die gefundenen Abweichungen der verschiedenen Gase, die in Tab. XIV zusammengestellt sind, zueinander in Beziehung zu setzen, um hieraus auf die Abweichungen ihrer elementaren Bestandteile und den etwaigen

Tabelle XIV.

Gas	A	Gas	A
Wasserstoff . . .	99,0 v. H.	Trimethylen . . .	16,1 v. H.
Methan	29,0	Isobutylen . . .	17,4
Äthan	23,2	Methylchlorid . .	12,6
Äthylen	18,0	Äthylchlorid . .	14,0
Propylen	17,3		

Einfluß ihrer chemischen Bindung zu schließen. Da es sich durchweg um einfache Kohlenwasserstoffe handelt, ist die Möglichkeit mehrfacher Prüfung der Folgerungen gegeben. Wir beachten dabei wohl, daß sich alle Aussagen auf das *praktische* Absorptionsvermögen beziehen, und daß daher zwar kein Schluß auf wahre absorbierende Querschnitte, wohl aber auf das typische Verhalten der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen gegenüber den Kathodenstrahlen möglich ist.

Es ist zunächst festzustellen, in welcher Beziehung die Abweichung der Kathodenstrahlabsorption eines zusammengesetzten Stoffes zur Abweichung seiner einzelnen Bestandteile steht. Dies ist ohne weiteres angebbar für den Fall, daß Konstitutionseinflüsse keine Rolle spielen. Vergleichen wir dann zwei Stoffe X und Y, deren Massenverhältnis gegen eine Normalsubstanz (Luft) m_x und m_y, deren Absorptionsvermögen γ_x und γ_y sei, mit ihrer Verbindung XY, deren Massenverhältnis gegen die Normalsubstanz also $m_x + m_y = m_{xy}$, deren Absorptionsvermögen γ_{xy} sei, so muß also[1]) $\gamma_{xy} = \gamma_x + \gamma_y$ sein. Nun ist aber $\Delta a_x = \gamma_x - m_x \cdot a_\lambda \quad \Delta a_y = \gamma_y - m_y \cdot a_\lambda \quad \Delta a_{xy} = \gamma_{xy} - m_{xy} \cdot a_\lambda$. Hieraus folgt

$$\Delta a_{xy} = \Delta a_x + \Delta a_y ,$$

d. h. die Absolutwerte der Abweichungen addieren sich einfach, während für die Relativwerte der Abweichungen gilt

$$A_{xy} = \frac{m_x}{m_{xy}} \cdot A_x + \frac{m_y}{m_{xy}} \cdot A_y ,$$

d. i. eine durch das Mengenverhältnis der einzelnen Stoffe bestimmte Beziehung, die ohne weiteres auf eine beliebige Anzahl von Einzelbestandteilen übertragen werden kann. Wir finden mit ihrer Hilfe, daß

$$A_{xx} = A_x$$

1) Gleichheit der maßgebenden Strahlgeschwindigkeit in allen Vergleichsfällen vorausgesetzt.

ist, d. h. *wenn Konstitutionseinflüsse fehlen, ist die relative Abweichung vom Massenproportionalitätsgesetz der Absorption bei allen Polymeren die gleiche.* Unter den von uns untersuchten Gasen sind bei analoger Bindung Äthylen, Propylen und Isobutylen *polymer.* Die erhaltenen Abweichungen (Tab. XIV) sind hier in der Tat so nahe identisch, daß das Hinzukommen weiterer Bindungen bei den höheren Gliedern nicht bemerkbar wird. Der etwaige Einfluß der Bindungen auf die Absorption liegt hier also jedenfalls innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung.

Die relative Abweichung muß naturgemäß auch bei *isomeren* Körpern die gleiche sein, wenn Konstitutionseinflüsse fehlen. Isomer im weiteren Sinne sind von den untersuchten Gasen Propylen und Trimethylen. Da diese beiden ohne Zwischenschaltung von Luft als Vergleichsgas unmittelbar miteinander verglichen worden sind, kann der Unterschied der erhaltenen Abweichungen eine gesteigerte Genauigkeit beanspruchen. Wir stehen daher nicht an, diesen Unterschied als tatsächlich bestehend anzusehen und zu schließen, daß die mit der Ringbildung verbundene geschlossene Form des Moleküls offenbar zu einer Verminderung der Strahlbeeinflussung führt. Dieser sonach nicht gänzlich fehlende Einfluß der Konstitution ist allerdings auch hier so geringfügig, daß im Hinblick auf die Genauigkeit der A-Werte kein Widerspruch dagegen besteht, daß er in den oben erwähnten Fällen unerkannt blieb.

Wir schreiten zu einigen Folgerungen anderer Art, wobei wir zunächst die oben entwickelte quantitative Beziehung als zutreffend ansehen. Mit Hilfe der beobachteten Abweichungen der Tab. XIV berechnet sich dann aus:

a) $CH_3Cl = CH_2 + HCl \mid A(CH_2) = A(C_2H_4) = 0{,}19$
$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl \mid A(HCl) = 0{,}101.$

Wie man sieht, ist der für Äthylen erhaltene Wert mit dem direkt beobachteten in naher Übereinstimmung.

b) $HCl = H + Cl \mid A(Cl) = 0{,}076,$

d. i. also eine deutliche, aber nicht sehr erhebliche Abweichung des Chlors.

c) $CH_4 = CH_2 + H_2$ | $A\,(H_2) = 1{,}055.$

d) $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ | $A\,(H_2) = 0{,}955.$

Der Mittelwert beider Abweichungen des Wasserstoffs ist direkt beobachtet worden.

e) $CH_4 = C + 4\,H$ | $A\,(H) = 1{,}054.$
$C_2H_4 = C_2 + 4\,H$ | $A\,(C) = 0{,}033.$

f) $C_2H_4 = C + CH_4$ | $A\,(C) = 0{,}033.$

g) $C_3H_6 = C + C_2H_6$ | $A\,(C) = 0{,}025.$

h) $C_4H_8 = C_2 + C_2H_8$ | $A\,(C) = 0{,}019.$

Beim Wasserstoff wie beim Kohlenstoff berechnen sich die Abweichungen um so kleiner, je zusammengesetzter das Molekül, d. h. je größer die Zahl der Bindungen ist. Dies deutet in Übereinstimmung mit der Aussage des Propylen-Trimethylen-Vergleichs an, daß mit der Zahl der Bindungen der Atome gegeneinander eine Verminderung der Kathodenstrahlbeeinflussung stattzufinden scheint. Dieselbe bleibt aber jedenfalls so geringfügig, daß die Genauigkeit der Beobachtungen kaum eine nennenswerte Sicherheit ihres Nachweises verbürgt. Es ist daraus zu ersehen, daß das praktische Absorptionsvermögen im gegenwärtig untersuchten Geschwindigkeitsgebiet weit überwiegend durch die Art der Einzelbestandteile einer Substanz und jedenfalls nur in ganz untergeordnetem Maße durch die Anordnung dieser Bestandteile bestimmt wird, so daß auch noch erheblich verfeinerte künftige Messungen kaum eine Aussicht bieten dürften, auf diesem Wege erheblich tiefere Einblicke in die elektrische Konstitution der Moleküle zu gewinnen. Dagegen wird von der Ergänzung der hier mitgeteilten Absorptionsmessungen durch in bestimmter Richtung variierte Versuche eine Erweiterung unserer Kenntnis von der Art der den Absorptionsvorgang begleitenden Energieumwandlung zu erwarten sein.

Zusammenfassung.

1. Die Frage nach der Abhängigkeit des praktischen Absorptionsvermögens für mittelschnelle Kathodenstrahlen von der Masse wird mit verfeinerten Hilfsmitteln apparativer und methodischer Art erneuter systematischer Untersuchung unterworfen.

2. Durch Anwendung zweier verschiedener Meßverfahren, der Quantenmessung (mit dem Vakuumkondensator) und der Trägermessung (mit dem Luftkondensator) wird die Reinheit der Versuche und die Einwandsfreiheit der Folgerungen geprüft und sichergestellt. Es handelt sich dabei vor allem um die sichere Erkennung und Ausschaltung etwaiger Mitwirkung hochfrequenter Wellenstrahlung.

3. Außer der Absorption wird der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen messend verfolgt.

4. Die Untersuchung erstreckt sich auf eine Reihe einfacher, überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauter Gase. Sie will mit möglichster Sicherheit entscheiden, wie weit die einzelnen untersuchten elementaren Bestandteile spezifische Eigenschaften den Kathodenstrahlen gegenüber besitzen, wie weit diese Eigenschaften sich in den chemischen Verbindungen dieser Elemente wiederfinden und wie weit etwa neben dem Einfluß der Substanz ein solcher der chemischen Bindung, d. h. der Anordnung im Molekül, erkennbar wird.

5. Es findet sich, daß alle untersuchten Elemente — Wasserstoff, Kohlenstoff, Chlor und Brom — ein spezifisches, nicht lediglich durch ihre Masse bestimmtes Verhalten den Kathodenstrahlen gegenüber zeigen. Sie besitzen alle Abweichungen von der Massenproportionalität im Sinne größerer Absorption. Die größte Abweichung kommt, wie schon früher bekannt war, dem Wasserstoff zu, die geringste dem Kohlenstoff.

6. Diese Eigenschaften der Elemente finden sich in allen ihren Verbindungen wieder. In erster Näherung besteht Additivität der Atomeigenschaften den Kathodenstrahlen gegenüber, wie dies schon aus Hrn. Lenards grundlegenden Untersuchungen zu folgern war, wie es Verfasser früher gezeigt und Hr. Silbermann an komplizierteren Verbindungen nachgewiesen hat. Die gegenwärtige Untersuchung stellt zum ersten Male fest, daß dieser Schluß auch bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitseinflüsse bestehen bleibt. In gleicher Näherung kommt sowohl den isomeren wie den polymeren Verbindungen dieselbe relative Abweichung von der Massenproportionalität zu.

7. In zweiter Annäherung scheinen sich Einflüsse der Anordnung bzw. Bindung der Atome bemerkbar zu machen. Mit wachsender Zahl der Bindungen wird eine geringfügige Abnahme des praktischen Absorptionsvermögens angedeutet.

8. Dieselbe Beziehung zur Masse wie die Absorption besitzt der Geschwindigkeitsverlust innerhalb des gegenwärtig untersuchten Bereichs. Einer über die Massenproportionalität hinausgehenden Absorption geht eine ebenso die Massenproportionalität übersteigende Geschwindigkeitsverringerung der Kathodenstrahlen parallel, so daß einer Abnahme der Strahlintensität um denselben Betrag bei verschiedenen Stoffen die gleiche Abnahme der Strahlgeschwindigkeit entspricht.

9. Bei schweren Elementen (Brom, Jod) ist im untersuchten Geschwindigkeitsgebiet mit gesteigerter Umwandlung von absorbierter Kathodenstrahlenergie in Energie hochfrequenter Wellenstrahlung zu rechnen.

Einen Teil der benutzten Hilfsmittel verdankt Verf. einer früheren Bewilligung der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.

Heidelberg, Radiol. Institut u. Theor.-Physik. Apparat.

(Eingegangen 30. März 1922.)

10. *Die Messung der spezifischen Wärme C_v von Gasen mittels der Differentialmethode. I. Mitteilung;*

von Max Trautz und Otto Großkinsky.

Inhalt: I. Geschichtliches zur C_v-Messung. — II. Differentialmethode. — A. Prinzip. B. Diskussion und Definiertheit. 1. Abweichungen vom Prinzip. 2. Absolute Meßtemperatur. — C. Apparat und Methode. 1. Ausbau der Vergleichsmethode. 2. Vorbereitung der Apparatur für die Versuche. 3. Versuche. a) Vorversuche. b) Relativmessungen mit verschiedenen Gasen. — D. Auswertung des Rohergebnisses. 1. Korrektion der an Druck und Volumen gemessenen Molarwärme auf cal. und °C. 2. C_v-Mischungsregel in Volumenproz. der Gase. 3. Reduktion von C_v auf $C_{v\infty}$. 4. Zahlenmäßige Rechnung. — E. Genauigkeitsbetrachtung. — F. Tabellen. — G. Diskussion der Ergebnisse und weitere Aufgaben. — III. Zusammenfassung. — IV. Literaturverzeichnis.

I. Geschichtliches zur C_v-Messung.

Wegen der Notwendigkeit größtmöglicher Genauigkeit können spezifische Wärmen aus *$\varkappa$-Angaben* ($C_v = R/\varkappa - 1$) für physikalisch-chemische Zwecke nur mit Vorsicht verwendet werden. Die Fehler der $\varkappa$-Methoden gehen ungefähr in die 1 Proz., wenn auch oft ein Mittel mit sehr kleinen Unterschieden gefunden wird.

Geeigneter für genauere Arbeiten sind die *C_p-Methoden*. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen aber selbst bei sorgfältiger Arbeit noch einige Prozent. — Erst die Dauerstrommethode, wie sie von den Herren Scheel und Heuse ausgebildet wurde, hat eine C_p-Messung begründet, die im günstigen Fall eine Genauigkeit von etwa $2‰$ erreicht.

Zur *direkten Bestimmung von* C_v hat man 4 Methoden:

1. Die Explosionsmethode von Pier ist die einzige, die bei sehr hohen Temperaturen spezifische Wärmen zu messen gestattet. Mit großem experimentellem Geschick von Hrn. Pier vervollkommnet, liefert sie C_v eines Gasgemischs bei Explosionstemperatur. Die Zahlenwerte dürften jedoch wegen der manometrischen absoluten Meßmethode oft zu nieder sein.

2. Die von Voller[1]): Seine Methode ist als Relativmethode ausgebildet und erlaubt spezifische Wärmen etwa bei Zimmertemperatur zu messen. Einer Gasmenge von wenigen Litern, in einem Glasgefäß eingeschlossen, wird durch einen Stromstoß Wärmeenergie zugeführt. Die Druckzunahme mißt man auf photographischem Weg mit einem Dosenmanometer. Die ungeeignete Anordnung, vor allem die Einspannung des Heizkörpers oben in der Glasflasche und die Verwendung des Manometers als absolutes Druckmeßinstrument sind die Ursachen der sehr großen Ungenauigkeit dieser Methode. Die Werte von C_v für Kohlensäure liegen etwa 5 Proz. unter dem normalen. Auf Anraten von Hrn. Voller unterblieb jede experimentelle Verbesserung seiner Methode von andren Seiten.

3. Die von Eucken: Sie ist als Tieftemperaturmethode besonders für Wasserstoff (und Helium) ausgearbeitet und ermöglicht es, allerdings fast nur bei diesen Gasen, auch bei verschiedenen Konzentrationen der Gase C_v zu messen. Die Energiezufuhr erfolgt elektrisch; die Temperatur wird mit dem Widerstandsthermometer gemessen. Für andere Gase ist keine C_v-Tieftemperaturmethode vorhanden.

4. Die neue *Differentialmethode*[2]): Für sie ist in dieser Arbeit der Beweis zu erbringen, daß sie bei geeigneter Ausführung alle anderen Methoden an Genauigkeit übertrifft. Was den Absolutwert von C_v anbelangt, so läßt sich hier auf Grund einer Überschlagsrechnung so viel sagen, daß der gefundene Mittelwert bereits heute sehr wenig von dem wirklichen abweicht, bzw. daß der genauere Absolutwert durch eine sichere Extrapolation gefunden werden kann.

Die große innere Übereinstimmung und geringe Abweichung vom Mittel überzeugt von der Durchführbarkeit des Grundgedankens der Methode, so daß die Arbeit fortgesetzt wird und sich vor allem denjenigen Versuchsbedingungen zuwendet, die an der bisherigen Apparatur aus mancherlei Gründen unmöglich untersucht werden konnten.

Die Differentialmethode stammt von einem von uns (T.). Er behandelte seit 1906 die Messung der Molärwärme von

---

1) F. Voller, Dissertation, Berlin 1909.

2) M. Trautz, Lehrb. d. Chemie, Bd. II, 1922, S. 36 u. 60. Vereinigung Wissensch. Verleger. Berlin u. Leipzig. (Erscheint nächster Zeit.)

Gasen und beschäftigte sich seit 1910 mit der Gestaltung dieser Methode. 1913 konnte der Apparat aufgestellt werden, und die ersten Messungen ermutigten zu weiteren Arbeiten. Eine Reihe langwieriger Einzeluntersuchungen war vorausgegangen. Erst kurz nach Fertigstellung der Apparatur erfuhr T. erstmals durch Hrn. Berneis von der Vollerschen Dissertation. Der Ausbau der neuen Methode geschah im wesentlichen durch die Herren Trautz und Helmer, die 1913/14 die ersten Messungen machten. Mit den gewonnenen Erfahrungen sollten die Grundlagen zur Durchführung einer Neukonstruktion geschaffen werden, die Temperaturvariation über einige 100° weg ermöglicht.[1])

II. Differentialmethode.

A. Prinzip.

Alle Korrektionen auf Wärmeableitung und Wasserwerte von Hilfsapparaten sollten vermieden werden. Vor allen Dingen mußte also *das Gas selbst seinen kalorimetrischen Schutz besorgen*. Dies konnte dadurch geschehen, daß das durch einen Stromstoß elektrisch erwärmte Gas — das „Wölkchen" — mit einem nicht erwärmten Gasmantel als Wärmeschutz umgeben war. *Das Gas selbst mußte Thermometer sein*. Seine Druckzunahme ward durch die eines ebenso erwärmten bekannten Volumens eines Vergleichsgases in einem Differentialmanometer kompensiert. Die Menge des Vergleichsgases und damit auch der kompensierende Gegendruck konnte durch Verdrängung mit bekannten Ölmengen geändert werden. Diente als Vergleichsgas stets Luft und als Prüfgas zuerst Luft und dann ein anderes Gas, so verhielten sich ihre wahren Molarwärmen bis auf kleine Korrektionen wie die Volumina des Vergleichsgases in der „Meßflasche" bei Kompensationen in beiden Fällen (vgl. Fig. 1, S. 476). Die Zeit zwischen Erwärmung und erster Wärmeabgabe der Gaswolke mußte so lang sein, daß sich eine manometrische Messung einwandfrei durchführen ließ.

B. Diskussion und Definiertheit.

1. Abweichungen vom Prinzip.

Um der erwärmten Gasmenge ausreichenden kalorimetrischen Schutz zu gewähren, konnten nur größere Flaschen

1) T. hat 1918 in einem Vortrag vor der Kgl. Akademie der Wissenschaften in Göttingen und 1920 und 21 in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg das bis dahin Erreichte in Kürze angegeben.

in Betracht kommen. Nach ausgedehnten Versuchen zeigten sich Flaschen von etwa 30 Liter Mindestinhalt geeignet (30 cm Durchmesser).

Durch Überschlagsrechnung unter Zugrundelegung von Verhältnissen, wie auf S. 468 ff. näher ausgeführt, findet man die Temperaturdifferenz zwischen „Kalorimetergas" und Gefäßwand zu etwa $^1/_{100}°$. Dieses Maximum der Temperaturdifferenz, welches für die Größe der *Wärmeableitung an der Gefäßwand* maßgebend ist, wird erst zu einer Zeit erreicht, bei der die manometrische Messung schon vorüber ist. Diese Zeitfunktion ist heute noch nicht ganz genau bekannt. — Setzen wir also überschlagsmäßig die Zeit, während der die Temperaturdifferenz besteht, im Mittel zu etwa 2 Sekunden, die Größe der ableitenden Fläche zu 5000 qcm (Flächengröße der „Gasflasche") und die Dicke der Luftschicht, die dieses Temperaturgefälle aufweist, gleich 1 cm, so berechnet sich für Luft eine Wärmeableitung von 0,0056 cal. (Für Kohlensäure etwa 0,0032 cal.). Diese Zahlenangaben sind jedoch wegen ihrer Willkürlichkeit ziemlich unsicher. So konnte man auch den wirklichen Verhältnissen deshalb nicht Rechnung tragen, weil keine Zahlenangaben über die Wärmeableitung von Luftschichten gegen kältere Glaswände vorliegen. Bei dieser Rechnung wird zunächst die Konvektion unberücksichtigt gelassen; durch Vorversuche ist ihre Bedeutungslosigkeit festgestellt.

Für die *Strahlung* läßt sich eine entsprechende Rechnung durchführen, die aber auch keine genauen Ergebnisse liefert. Nehmen wir die Oberfläche des strahlenden Platinheizkörpers zu 24 qcm an, seine Temperatur für eine bestimmte Energiezufuhr zu 373° absolut und die Dauer der Erwärmung des Platins größenordnungsweise zu $^1/_{100}$ Sek., so verliert der Platinheizkörper durch Strahlung, blankes Platin vorausgesetzt, etwa 0,0003 cal. Dies bedeutet also einen Wärmeverlust durch Strahlung von $1‰$ bei 0,3 cal. Energiezufuhr. Dazu kommt noch, daß Luft unter unseren Versuchsbedingungen die Strahlung nicht, Kohlensäure dagegen zu etwa 10 Proz. absorbiert. (Schichtdicke 31 cm).[1])

Zuletzt ist noch der *Wärmerückstand in den Heizkörpern* in Betracht zu ziehen. Um ihn auf ein Minimum zu beschränken, benutzt man als Heizkörper äußerst dünne Platinfolie (vgl. III. C. 1.). Überschlagsrechnung zeigt, daß in die Stromzuleitungsdrähte kaum Wärmeenergie übertreten kann.

Es sei übrigens an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei der Differentialmethode derartige Überschlagsrechnungen wohl von großem unterstützendem Wert sein können, das Entscheidende selbst aber stets nur das Experiment ist.

Da bei der Messung der wahren spezifischen Wärme nur kleine Energiezufuhren benötigt werden, und die Auswertung eines Stromintegrals schwierig ist, so liegt nahe, einen kurzen,

1) Winkelmann, Handbuch der Physik. 3. S. 324. 1906.

reproduzierbaren Stromstoß zu einer Vergleichsmethode zu benutzen. Als Heizstrom verwenden wir deshalb den beim Ausschalten des Primärstroms eines geeigneten Transformators entstehenden Sekundärstrom. Bei unserer Vergleichsmethode benutzt man zwei große Glasflaschen mit je einer Heizvorrichtung. Zwischen beide ist das Manometer als Nullinstrument eingeschaltet.

Sind beide Flaschen gleich groß, mit demselben Gas gefüllt, und wird beiden Gasräumen dieselbe Energie zugeführt, dann herrscht am Manometer Druckgleichgewicht, da von beiden Gasflaschen aus derselbe gleiche Druck entgegengesetzt am Manometer wirkt. Dabei sind auch die Wärmeverluste durch Leitung, Strahlung und Wärmerückstand in beiden Flaschen einander gleich, d. h. für eine ideale Differentialmethode spielen sie überhaupt keine Rolle.

Diese günstigen Bedingungen sind allerdings nie streng gegeben. Im allgemeinen hat man es mit verschiedenen Gasen zu tun, und die Gasräume, die Heizkörper und die Manometerzuleitung zeigen mehr oder minder geringfügige Unterschiede. Bei unserer Versuchsanordnung liegen die Verhältnisse z. B. für eine Kohlensäuremessung folgendermaßen: Zum Teil gleichen sich die Wärmeverluste für Kohlensäure unter sich aus. Es kommt für die wirkliche C_{CO_2}-Fälschung nur die Differenz der Wärmeverluste in beiden Gasräumen in Betracht.

Bezeichnet man den Wärmeverlust in der „Meßflasche" mit a_1, den der „Gasflasche" mit a_2 und seine Differenz mit d, die Änderung von a_1 bei einer Füllung der Gasflasche mit CO_2 mit Δa_1, die von a_2 mit Δa_2, so erfährt die Differenz d eine Änderung um Δd.

$$+ a_1 - a_2 = d \quad \text{(Luft-Luftmessung)}$$
$$+ (a_1 + \Delta a_1) - (a_2 + \Delta a_2) = d + \Delta d \quad \text{(Luft-Gas)}$$
$$\Delta d = \Delta a_1 - \Delta a_2 .$$

Diese Differenz Δd fällt in die Zehntausendstel, übt also, wie auch hinterher durch Heizstromvariation festgestellt wurde (vgl. d.), kaum einen Einfluß aus. Die heute vorliegenden Resultate erlauben rückwärts den Schluß, daß die angestellten Rechnungen im großen ganzen die Sachlage trafen.

Für die Ausbildung der Relativmethode kam gleich von vornherein noch folgender Gesichtspunkt in Betracht: In allen Formeln der chemischen Dynamik erscheint die Molar-

wärme im Zähler eines Exponenten, im Nenner R. *Es ist* deshalb *höchst zweckmäßig, besonders für physikalisch-chemische Arbeiten, die Molarwärmen in* $R/2 \cong 0{,}9933 \cong 1$ *als Einheit auszudrücken.* Vollends angesichts der Tatsache, daß die Edelgase eine Molarwärme von $^3/_2 \cdot R$ haben. Inwieweit die Edelgase einen von Null verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Molarwärme haben, läßt sich mit unserer Differentialmethode entscheiden.[1]) Durch Relativmessungen, auf Edelgase bezogen, kann man so die Molarwärmen aller Gase in $R/2$ ausdrücken. Die Verhältniszahl, mit der $R/2$ zu multiplizieren ist, muß mit der größten Genauigkeit bestimmbar sein. Der Vorschlag $R/2 \cong 1$ als Einheit zu benutzen, ist völlig dem Vorschlag 16,000 für das Atomgewicht des Sauerstoffs vergleichbar, hat aber noch größere praktische Vorzüge, da er kein Prinzip durchbricht und R in der Tat aus allen Gleichungen wegfällt.

2. Absolute Meßtemperaturen.

Nach dieser Skizze des Prinzips bleibt noch für Gase mit einem von Null verschiedenen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme die Frage, *zu welcher Temperatur die gemessene spezifische Wärme gehört.*

Wir betrachten den Verlauf der Heizung des Gases und der Ausbildung des Drucks in ihm für sich allein. Es wird eine gewisse Wärmemenge Q auf elektrischem Weg dem Gas zugeführt. Der größte Teil dieser Wärmemenge dient dazu, ein kleines Gasvolumen (höchstens 0,5 Liter) um wenige Grad Cels. zu erwärmen. Die große Restgasmenge in der Flasche, die das kleine, erwärmte Gaswölkchen als Kalorimetergas umgibt, wird beim Heizen adiabatisch komprimiert. Diese Menge adiabatisch erwärmten Gases ist mindestens etwa 40mal so groß wie das Wölkchen.

Man bezeichnet im folgenden die Zustandsgrößen des kaum erwärmten Restvolumens der Flasche, welches auch als Druckübertrager auf das Manometer dient, mit großen Buchstaben und mit kleinen die des Gaswölkchens. Der Index 0 gibt Größen vor Beginn des Heizens an, der Index ′ solche zu dem

---

1) Trautz, Lehrbuch der Chemie II. S. 36 u. 60. 1922.

Zeitpunkt, in dem gemessen wird, also etwa 1—3 Sekunden nach Unterbrechung des Primärstroms. Nach dieser Zeit hat sich in der Flasche ein mittlerer Druck eingestellt, das heiße Wölkchen sich schon ziemlich ausgedehnt und tiefere Temperatur angenommen, aber an die Wände des Gefäßes noch keine Wärme unmittelbar abgegeben. Inwieweit letzterer Punkt zutrifft, ist anderweitig besprochen.

Bei der Betrachtung über die Definiertheit der Temperatur legt man folgenden thermodynamischen Prozeß zugrunde:

Einer bestimmten abgegrenzten Molzahl n_0 eines Gases wird durch Wärmezufuhr direkt Energie mitgeteilt. Dadurch wird das Restgasvolumen V_0 adiabatisch auf V' komprimiert, da das Gesamtvolumen der Gasflasche konstant ist. In Wirklichkeit muß von dem adiabatisch zu erwärmenden Vol. V_0 das Siphonvolumen (vgl. weiter unten S. 472, 478, u. 479) als besonderes isotherm komprimiertes Volumen $v_{s,0}$ abgezogen werden. Hierfür läßt sich eine der folgenden ähnliche Betrachtung mit praktisch demselben Ergebnis durchführen. Wie der Vorgang der Heizung im einzelnen verläuft, ist Nebensache; von Wichtigkeit ist nur Anfangs- und Endzustand. Etwas andere Annahmen über den Verlauf der Wärmezuführung ergeben dieselbe Endformel (16).

Setzen wir:

(1) Gesamtmolzahl der Flasche $N_g = N + n$,

(2) Gesamtwärmezufuhr $Q_g = Q + q$,

(3) $q = n \cdot c\,(t' - t_0) = n \cdot c\,(t' - T_0)$; c = Molarwärme des heißen Wölkchens,

(4) $Q = N \cdot C\,(T' - T_0)$,

(5a) $Q_g = n \cdot c\,(t' - T_0) + N \cdot C \cdot (T' - T_0)$.

Diese Wärmemenge Q_g könnte man sich auch gleichmäßig der ganzen Gasmenge N_g zugeführt denken, so daß eine homogene Temperatur T'' in der betrachteten Gasmasse entstanden wäre.

(5b) $$Q_g = N_g \cdot C_{beob.} (T'' - T_0),$$

(6) $$(T'' - T_0) N_g = \frac{p' - P_0}{R} V_g \quad \text{(definiert } T''),$$

(7) $$NT'' = \frac{p' v}{R} \qquad (p' = P'),$$

(8) $$nt' = \frac{p' v'}{R},$$

(9) $$NT_0 = \frac{p_0 V_0}{R} \qquad (p_0 = P_0),$$

(10) $$nt_0 = nT_0 = \frac{p_0 \cdot v_0}{R}.$$

Gleichung (9) und (10) dienen zur Bestimmung der Anfangsvolumina.

Aus diesen Gleichungen:

$$C_{beob.} \frac{p' - p_0}{R} \cdot V_g = C\left(\frac{p' \cdot V'}{R} - \frac{p_0 V_0}{R}\right) + c\left(\frac{p' v'}{R} - \frac{p_0 v_0}{R}\right),$$

(11) $$C_{beob.} = \frac{C(p' V' - p_0 V_0) + c(p' v' - p_0 v_0)}{(p' - p_0) V_g}.$$

$C_{beob.}$ ist im allgemeinen verschieden von c und C und gehört zu einer „integralen" Temperatur T'', die zwischen t' und T' liegt. T'' ist durch (6) definiert und gibt die mittlere Temperatur an, bei welcher die Molarwärme gemessen ist. (Es gilt auch $C_{beob.} = C_0 + d\,c/d\,t \cdot (T'' - T_0)$. ($T_0$ ist die Badtemperatur BT.).

(12) $$V_0 = V' \sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}$$

(13) $$v' = V_g - V', \qquad v_0 = V_g - V_0,$$

(14) $$v_0 = V_g - v' \cdot \sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}},$$

(15) $$C_{beob.} = \frac{CV'\left(p' - p_0 \sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}\right) + c\,[p'(V_g - V) - p_0(V_g - V')]}{(p - p_0) V_g},$$

(16) $$\begin{cases} C_{beob.} = \dfrac{c \cdot V_g \cdot (p' - p_0) + (C - c) \cdot V' \cdot \left(p' - p_0 \cdot \sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}\right)}{(p - p_0) V_g}, \\ C_{beob.} = c + (C - c) \cdot \dfrac{V'}{V_g} \dfrac{p' - p_0 \sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}}{p' - p_0}. \end{cases}$$

In Wirklichkeit ist $c > C$.

Wir machen nun brauchbare Annahmen, um eine Zahlenrechnung durchführen zu können.

$V_g = 28{,}00$ Liter
$v' = 0{,}5$ Liter (aus Vorversuchen ermittelt)
$V' = 27{,}5$ Liter
$Q_g = 0{,}3$ cal.
$C_v = 6{,}700$ cal./° C (willkürliche Annahme)
(BT = 0° C)
$p_0 = P_0 = 1\ Atm.$
$T'' = 0{,}086°$ C | z. T. durch Versuche und aus (5b)
$p' = 1{,}00013$ Atm. | 0,013 Proz. Temperaturänderung bzw. Druckänderung.

Es läßt sich, wenn die ganze Energie 0,3 cal. der Wolke zugeführt worden wäre, berechnen, daß sich die 0,5 Liter Kohlensäure etwa um 2° C erwärmt hätten (in Wirklichkeit etwa $^5/_6 \cdot 0{,}3$ cal.). Für c müßte man dann ein Mittel setzen: $\bar{c} = (6{,}700 + 0{,}004\ t)$ cal./° C.

Setzt man die schon fast zu hoch angenommenen Zahlen in Formel (16) ein, so erhält man:

$$C_{beob.} = 6{,}704 - 0{,}004 \cdot \frac{27{,}5}{28} \cdot \frac{1{,}00013 - 1 \cdot \sqrt[1{,}3}{1{,}00013}}{0{,}00013}$$
$$= 6{,}703 \text{ cal./° C.}$$

Man sieht also, daß bei Zufuhr von größeren Wärmemengen als 0,3 cal. die Molarwärme für eine höhere Temperatur als die Badtemperatur bestimmt ist: Für unser ganz plausibles Beispiel fällt $\Delta C_{beob.}$ gerade noch unter die Fehlergrenze.

Für Gase, die bei der betreffenden Badtemperatur keinen Temperaturkoeffizienten der Molarwärme haben, fällt das $C_{beob.}$ mit C und c genau zusammen, wie auch Formel (16) zeigt. — Auch aus diesen Gedankengängen geht klar hervor, daß die Differentialmethode $(\partial U/\partial T)_v = C_v$ liefert, da das Gas nach außen keine Arbeit leistet.

C. Apparat und Methode.

Schon diese grundlegenden Erwägungen ergaben die Notwendigkeit, sich zunächst nur auf Relativmessungen zu verlegen, da bei ihnen eine Reihe von Schwierigkeiten wegfiel,

bzw. sich Fehler bei Annahme von einigermaßen gleichem Verhalten der Gase in kalorischer Hinsicht symmetrisch heraushoben.

1. Ausbau der Vergleichsmethode.

Um die Methode auszuarbeiten, genügten zunächst Anordnungen, deren Anwendbarkeit sich ungefähr auf Zimmertemperatur beschränkte.

2 Glasflaschen mit 7 cm weitem Hals, von etwa 28 cm Durchmesser und ungefähr 65 und 85 cm Höhe, sind auf dem Kopf stehend in ein ausreichend großes Wasserbad eingekittet. Der Wasserbadbehälter ist aus Eisenblech (0,92 × 0,35 × 0,7 m) und mit Filz zum Wärmeschutz umgeben. Ein Turbinenrührer genügt zur Ausgleichung der Temperatur darin. Elektrische Heizung erlaubt, die Temperatur im Wasserbad selbsttätig auf $^1/_{10}$ Grad konstant zu halten. Die beiden letzten Vorrichtungen können auch entbehrt werden, besonders im Sommer, wo die Zimmertemperatur und damit die Badtemperatur (BT.) bei der großen Wassermasse nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Zudem verläuft die Druckmessung so schnell, daß Badtemperaturschwankungen (Relativmethode) keine Rolle spielen. Die Gleichmäßigkeit der BT. hat auch nicht die große Bedeutung, wie man wohl zuerst annehmen kann, weil sich das Wasser so wie so im ruhenden Zustand in Schichten einstellt und das eintauchende Zehntelgradthermometer somit nur eine von ihren Temperaturen mißt. Die eine Flasche, die sogen. „Meßflasche", hat ein Volumen von 35815 cm³/15°, die andere, die „Gasflasche", 27280 cm³/15°. Letztere nimmt die verschiedenen zu messenden Gase auf. Der genaue Inhalt der Gasflasche spielt für die Messung an und für sich keine Rolle (vgl. III. D. 1.); es ist für Messungen an Gasen mit großer Wärmeleitfähigkeit (Wasserstoff) vorteilhaft, die Gasflasche bedeutend höher zu nehmen (vgl. S. 517).

Durch die Stopfen der Flaschen gehen Zuleitungen für Gase zum Manometer und Drähte für die Stromzuführung der Heizkörper. Diese letzteren wurden öfters in Form, Größe und Material variiert, wie überhaupt alle Anordnungen in den Voruntersuchungen systematisch erprobt waren. Nach vielen Versuchen bewährte sich vor allem ein Streifen äußerst dünner Platinfolie, an beide Kupferzuleitungsdrähte weich angelötet und in Form eines umgekehrten *V* von einem sehr dünnen

Glasfaden an der Knickstelle des *V* getragen. Die benützte Folie ist 4 mm breit, 100 mm lang und 0,002 mm dick. So sind in jeder Flasche 8 · 100 mm lange Streifen hintereinander geschaltet. Der Winkel an der Knickstelle der Folie beträgt etwa 26°. Diese dünne Folie gibt die elektrisch aufgenommene Wärmemenge äußerst schnell an das Gas ab. Die Art der Aufhängung des Heizkörpers hat den Zweck, das Zusammenklappen der Platinfolie zu verhindern und ist auch die Bedingung dafür, daß überhaupt eine Gaswolke von gewünschter, reproduzierbarer Form entsteht. In der Tat erfolgt beim Heizen der Folie, die bei gewöhnlichen Versuchen auf etwa 100° C erwärmt wird, ein äußerst schnelles Zusammenzucken und sofortiges Zurückkehren in die Ruhelage. Diese Heizkörper („Bäumchen") sind besonders beim Einströmen der Gase in die Flasche sehr sorgfältig zu behandeln.

Als Kitt zum Dichten der Flaschen verwendete man Marineleim oder Picein. Einmal dicht, behält die Gasflasche bei einigermaßen sorgfältiger Behandlung monatelang ihre Dichtigkeit. Zu vermeiden ist, daß sich Dämpfe oder gar Flüssigkeitströpfchen in der Flasche bzw. auf einem Platinbäumchen niederschlagen, was sich natürlich sofort am Differentialmanometer durch vollständige Veränderung der Ausschlagsform (vgl. d.) anzeigt.

Wie schon früher angegeben, führt durch die Mitte der Flaschenstopfen außer den Zu- und Ableitungen für Gase und Strom eine Glasröhre, die die Flaschen mit dem Differentialmanometer verbindet. Diese Röhre von etwa 1 cm Durchmesser ist an der Gasflasche als Siphon ausgebildet. In ihm ist gleich unterhalb des Flaschenhalses ein gut eingeschliffener großer Hahn mit etwa 7 mm Bohrung eingesetzt, so daß sich der Druck von der Flasche im geöffneten Zustand ungehindert bis zum Manometer fortpflanzen kann, und das in der Gasflasche eingefüllte Gas nach dem Schließen des Hahns vom Manometer abgesperrt wird. Die Krümmungen des Siphons sind alle möglichst wenig scharf. An seinem aufwärtssteigenden Ast ist seitlich ein Glasrohr eingesetzt, das durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An diese Ansatzstelle schließt sich der nach oben gewölbte Glasbogen des Siphons an, um dann schief nach unten verlaufend durch einen ziemlich weiten, dickwandigen Gummischlauch an das Manometer angeschlossen

zu werden. Die Meßflasche ist durch ein weites Glasrohr mit entsprechenden Hähnen an den anderen Manometerschenkel anschließbar. Hier ist jedoch das Glasrohr nicht zum Siphon gebogen. Die beiden Verbindungsröhren zwischen Flaschen und Manometer sind durch dicke Wattebäusche wärmeisoliert. Durch den Stopfen der Meßflasche führt noch die Öl-Einfüllvorrichtung, eine Metalldüse mit Erweiterung, an die 7 Gummischläuche befestigt sind, die in geeichten Gefäßen endigen. Diese sieben gewichtssatzmäßig angeordneten Pipetten erlauben im äußersten Fall 12 Liter Öl in die Meßflasche auf 10 ccm genau einzufüllen.

Am Schluß dieser Beschreibung sei noch einiges über die Dimensionen der Flaschen angeführt. Durch den Flaschenverschluß, die Kupferzuleitung usw. gehen vom Inhalt der (27,28 Liter) Gasflasche zunächst 35 cm^3 ab. Die Länge des Siphons ist etwa 50 cm, somit wird sein Volumen zu 35 cm^3 berechnet, d. h., das gesamte Gasvolumen, das für die Gasflasche in Betracht kommt, beträgt 27280 cm^3. Man muß stets dem Volumen nach dieselbe Gasmenge zur Messung benutzen. Die Meßflasche hat nach Abzug der Korrektionen für den Heizkörper ein Volumen von 35725 $cm^3/15°$, mit einbegriffen sind 10 cm^3 für das Volumen der Glasverbindung Manometer-Hals der „Vergleichsflasche". Der Heizkörper der Gasflasche ist etwa 31 cm vom Flaschenboden entfernt, der der Meßflasche von der entsprechenden Stelle etwa 36 cm. Der letztere Heizkörper liegt, da seine Flasche ohne Siphon mit dem Manometer verbunden ist, ein klein wenig näher am Manometer als der andere. Beide Heizbäumchen haben verschiedenen Widerstand, so daß sich ganz besondere Verhältnisse am Manometer ergeben (vgl. Ausschlagsformen III. C. 3a). Der Widerstand des Heizkörpers der Gasflasche beträgt 2,4 Ω, bei der Meßflasche 3,5 Ω.

Wie schon erwähnt, ist das *Manometer* durch kräftige Gummischläuche an den Siphon und die Flaschen angeschlossen. Zu endgültigen Versuchen wurde nach sorgfältiger experimenteller Prüfung auf jedes Instrument verzichtet, das sich der Deformation irgendwelcher starrer Körper bedient, denn solche Manometer liefern manchmal äußerst genaue Resultate, behalten aber niemals ausreichend lange Zeit Stand, Temperaturkoeffizient usw. auch nur einigermaßen *zuverlässig* bei. Auch kommt es gerade auf den *ersten* Druckstoß *nicht* an, sondern auf den Druck während der isolierten Wanderung des *fertigen* Wölkchens. Zur Druckmessung wurde deshalb ein Flüssigkeitsmanometer herangezogen: das Differentialmanometer von Fueß. Es konnte natürlich bei der verhältnismäßig plötzlichen Entstehung des Drucks nur als Nullinstrument verwendet

werden (Nachhinken, innere Reibung, Benetzung usw.). Aus technischen Gründen wurde es etwas umgestaltet. In seiner jetzigen Form sieht das Manometer etwa folgendermaßen aus: Eine *U*-Röhre von ungefähr 4,5 mm lichter Weite, in die an ihrer Knickstelle ein weiter Glashahn eingesetzt ist, liegt auf einem um eine Achse beweglichen Gestell fest. Die Drehung des Gestells gegen die Horizontale kann an einer Kreisteilung mit Nonius auf Minuten abgelesen werden. Unter der U-Röhre ist eine Millimeterskale angebracht. Zur Einstellung der Flüssigkeitskuppen in dieselbe Horizontalebene bedient man sich dieser Skale und zweier Libellen mit Stellschrauben. Hinter die eine Kuppe wird eine 4 cm lange, weiße Millimeterskale aus Milchglas geschoben. Durch eine Einfüllvorrichtung an der Biegung des U-Rohrs kann das Differentialmanometer gefüllt werden.

Zur Ablesung der Ausschläge diente entweder eine 3fach vergrößernde Lupe oder ein etwa 25fach vergrößerndes Mikroskop, je nach der Zähigkeit der Manometerflüssigkeit.

Es bleibt noch die *elektrische Heizvorrichtung* zu beschreiben. Anfänglich wurde mit den verschiedensten Vorrichtungen gearbeitet, die aber den gestellten Anforderungen nicht genügten. Der eine von uns (T.) wandte sich deshalb 1914 an die Firma Klingelfuß in Basel, die in liebenswürdigster Weise eine elektrische Heizvorrichtung konstruieren ließ, welche mittels elektromagnetisch ausgelöster Unterbrechung eines Stroms einen geeigneten, vollkommen reproduzierbaren Sekundärstromstoß lieferte.

Die genannte Firma stellte dazu einen schweren, einfach auslösbaren Quecksilberunterbrecher zur Verfügung. Der Strom zur Erregung seines Elektromagneten wird einer 80 Voltbatterie entnommen. In die Zuleitung sind einige Zentimeter Rheotanband als Widerstand und zum Stromschließen ein federnder Schalthebel eingeschaltet. Ein Präzisions-Webermeter[1]) (Ampèremeter) erlaubt den Primärstrom mit Hilfe von Regulierwiderständen auf eine bestimmte Stromstärke einzustellen. Ein Transformator von etwa 1,10 m Länge mit lamelliertem Eisenkern (etwa 14 cm Durchmesser) und parallel geschaltetem Kondensator mit abgepaßter Selbstinduktion

1) Name nach einem Vorschlag von Hrn. Lenard.

liefert bei der Unterbrechung des Primärstroms den Sekundärstromstoß. Die Sekundärstromleitung kann durch einen Quecksilber-Kupferbügelkontakt unterbrochen werden. Jeder andere Kontakt verursachte große Ungenauigkeiten durch regellose „Wackelkontakte". Die primäre und sekundäre Spule haben je etwa 1,2 Ω Widerstand (Dicke 2 mm). Der Sekundärstrom teilt sich in 2 Zweige (Parallelschaltung), in welche die Heizbäumchen eingeschaltet sind. Zwischen der Stromverzweigungsstelle und dem Heizkörper der Gasflasche liegt ein Widerstand, anfänglich ein einfacher Rheotandraht, der später bei der Verfeinerung der Methode einem Platinwiderstand wich. Ein Platindraht von 1 Ω Widerstand und etwa 50 cm Länge ist in der Achse eines U-Rohrs mit Hilfe von Glas und Siegellack fest und isoliert eingespannt. In diese U-Röhre kann man von ihrer Biegung aus Hg laufen lassen, das durch eine $^1/_{20}$ cm³-Bürette auf gut 0,02 cm³ genau gemessen wird. So kann dieser Widerstand von 1 Ω beliebig verkleinert werden. Das ganze U-Rohr mit seinem Widerstand steht in einem kleinen Wasserbad mit Zehntelgradthermometer, so daß man die Temperatur leicht regeln und damit die absolute Größe dieses Vorschaltwiderstands so konstant halten kann, wie es die gewünschte Genauigkeit erfordert. Um jeder Änderung der bewegten Elektrizitätsmenge vorzubeugen, werden alle Leitungen gut isoliert auf Paraffinklötze gesetzt und im Raum festgelegt. Diese Maßnahme hat sich besonders für den Sekundärstrom als zweckmäßig erwiesen.

Zur *Kontrolle der Widerstände im Sekundärstromkreis* ist noch eine Brückenschaltung nach Wheatstone zu dem Vorschaltwiderstand parallel gelegt. Man kann dadurch die meist von nicht genau bekannten Ursachen bedingte Widerstandsänderung im Sekundärkreis feststellen. Diese Brückenschaltung muß natürlich bei wirklichen Versuchen abgeschaltet werden, so daß die festgelöteten Drahtenden höchstens als konstante Kapazitäten zum Sekundärkreis eine Rolle spielen. Es sei noch erwähnt, daß sämtliche Drahtverbindungen im Sekundärkreis gelötet sind, da Klemmschrauben, selbst wenn sie noch so gut gearbeitet sind, besonders bei Temperaturschwankungen über Nacht zu großen Unannehmlichkeiten führen. Alle Leitungsdrähte sind so dick, daß sie praktisch keinen Widerstand bieten.

Zu all dem kommen noch die Thermostatheizung aus der 220-Voltleitung, die mit Hilfe einer Starkstromwippe eine auf $^1/_{10}{}^0$ konstante BT. selbsttätig einstellt, sowie verschiedene Beleuchtungskörper, besonders eine 10-Voltlampe zur Beleuchtung des Manometers. Hierbei ist wegen der eventuellen Erwärmung der Manometerschenkel besondere Vorsicht geboten.

2. Vorbereitung des Apparats für die Versuche.

Es war anfangs bei der Größe der Apparatur nicht leicht, einem ganz bestimmten Apparatteil die Schuld für das Mißlingen eines Versuchs zuzuschreiben. Erst nach monatelangem Messen gelang es, einen Mangel nach dem anderen zu beseitigen und so die angegebene Genauigkeit (vgl. d.) zu erreichen. Es sei jedoch gern zugegeben, daß es möglich wäre, sie noch mehr zu steigern, wenn nicht wirtschaftliche Gründe dies erschwerten.

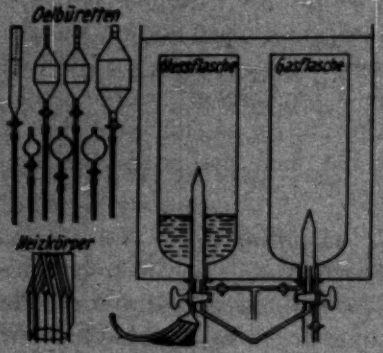


Fig. 1.

Soll der Apparat zu Messungen vorbereitet werden, so füllt man zunächst den *großen Thermostaten* mit Wasser, das man nur bei Reparaturen wechselt. Der Thermostat mit seiner großen Wassermasse von etwa 125 Liter ist natürlich thermisch sehr träge und behält seine Temperatur ziemlich konstant. Es ist nötig, daß man das Wasser in ihm öfters umrührt und die Temperatur regelmäßig kontrolliert.

In diesem Wasserbad sitzen die zwei umgekehrten *Glasflaschen*, die zur Aufnahme der Gase dienen. Die Meßflasche ist am Flaschenhals durch eine Ölmenge, je nachdem von

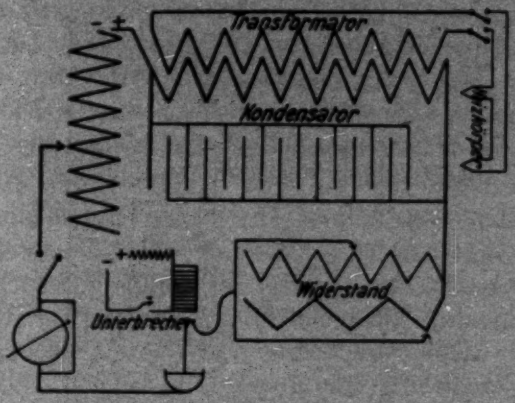


Fig. 2.

12—0 Liter, abgeschlossen. Dagegen fehlt diese Flüssigkeitsdichtung in der Gasflasche. Hier wurden, wie auch in der anderen Flasche, zum Dichtmachen Gummischeiben verwandt, und dazu ward alles aufs Sorgfältigste mit Marineleim überzogen. Das Anschmelzen geschieht zweckmäßig mit ganz kleiner Gasflamme. Der Marineleim, in einer Schicht von einigen Millimetern überall gut angeschmolzen, hält bei sorgsamer Behandlung monatelang vollständig gasdicht. Enthält er aber durch zu hohes Erhitzen porige Stellen, so müssen diese entfernt und von neuem verschmolzen werden. Die Dichtigkeit ist jeden Tag nach Auspumpen und Abschließen des evakuierten Volumens durch Hähne am Manometer zu überwachen. Bei dieser Gelegenheit ist kurz auf die *Hahnbehandlung* einzugehen. Vor allem müssen die Hähne tadellos sauber gehalten werden, nicht bloß die Schliffflächen, sondern auch die Durchbohrungen, die ersteren wegen der Dichtigkeit, die letzteren wegen eines sofortigen, glatten Druckausgleichs. Nach dem Reinigen mit Toluol und Verdunsten desselben werden die Hähne mit einem Gemisch von etwa 2 Teilen Vaseline und 1 Teil Paraffin eingefettet, so daß sie leicht beweglich sind, jedoch ohne daß das Hahnfett (z. B. an der Siphonwand) auch nur eine Spur herunterläuft. Zudem können Fetteilchen beim Einströmen

der Luft in das Vakuum auf die Heizkörper geworfen werden, was unter Umständen längere Unterbrechung der Versuche bedingte. Die Konsistenz des Fetts ändert man entsprechend an heißen Sommertagen. Eine Undichtigkeit ist sofort am Ausschlag zu ersehen, da sie die Ausschlagsform ändert (vgl. d.). Sobald eine Ausschlagsänderung festgestellt ist, hat es keinen Zweck mehr, weiter zu messen. Am vorteilhaftesten ist es, sofort die ganze Apparatur nachzusehen, ein Vakuum herzustellen — in 50 Minuten soll Wasserdampfdruck erreichbar sein — und anschließend frisch zu dichten.

Das Differentialmanometer in seiner jetzt benutzten Form besteht nur noch aus Glasröhre und -hahn, letzterer natürlich ungefettet. Als Dichtungsmittel des Hahns gebraucht man die jeweilige Manometerflüssigkeit. Zur Reinigung der Glasschenkel wurde meist Alkohol und Äther unter anschließendem Durchsaugen von trockener, staubfreier Luft benutzt. Bei Flüssigkeiten, die einer wenn auch sehr langsamen Zersetzung unterliegen, ist eine tägliche Reinigung des Manometers vonnöten und zwar so lange, bis die Augenprobe vollkommen befriedigt. Die Manometerflüssigkeit soll immer entfernt werden, wenn das Manometer nicht gebraucht wird, besonders über Nacht. Da es manchmal erforderlich ist, die Manometerschenkel durch Neigen gegen die Horizontale weniger oder mehr zu benetzen, z. B. vor der ersten Messung am Tag oder bei Diffusion von Fremdgasen in den einen Manometerschenkel, so stellt man nach dem Benetzen das ganze Manometer bzw. die U-Röhre senkrecht und läßt die Flüssigkeit wieder zusammenlaufen, bis die Augenprobe befriedigt. Den ganzen Manometerschenkel seiner gesamten Länge nach mit einer zähen Flüssigkeit (z. B. Benzoesäureäthylester) zu benetzen, ist zwecklos, da die Flüssigkeit zu langsam zusammenläuft. In diesem Fall ist eben eine vollständige Reinigung unerläßlich. Ganz allgemein gilt es, unter keinen Umständen die Oberflächenspannung der Manometerflüssigkeit während einer Meßreihe zu verändern. — Deshalb ist auch der Siphon angebracht, der das Herunterfallen schweren eingefüllten Gases (z. B. Kohlensäure) in den Manometerschenkel eindämmen soll, indem man immer eine größere Luftsäule zwischen das eingefüllte Gas und die Flüssigkeitskuppe im Manometerschenkel schiebt. Dieses Füllen des Siphonasts mit Luft nach jeder einzelnen Kohlensäuremessung

bedingt auch die 10 Minuten Wartezeit zwischen je zwei CO_2-Versuchen (vgl. d.). — Die Flüssigkeiten für die Manometerfüllung sind immer durch Trocknung und Destillation konstant und rein zu halten. Besonders zersetzliche Stoffe wie Ester und dergleichen sind öfters zu destillieren und vor Wasserzutritt zu schützen.

Außer dem Differentialmanometer ist noch ein weiteres Präzisionsinstrument ständig in Ordnung zu halten, nämlich die *Gasbürette*[1]) *mit dem Schliffaufsatz zur Absorption der Kohlensäure* (Fig. 3). Ihre Handhabung ist ganz einfach, doch muß man nach 3—4 Analysen im allgemeinen eine Reinigung der Bürette vornehmen, da ein Gemenge von Hahnfett, Kali und Quecksilber gerade den für das Ablesen der Kubikzentimeterzahlen wichtigen Teil der Kalibrierung unter dem Dreiweghahn verschmiert. Man reinigt mit konz. HNO_3, Alkohol, Äther, danach mit Durchsaugen trockener Luft. Nach dem Füllen der Bürette mit Hg gibt man längere Zeit, bzw. einige Male kräftigen Unterdruck, um auch jede Spur von Luft aus ihr zu entfernen. Darauf füllt man alle Kapillaren vollkommen mit Hg bzw. dem Absorbens in zweckentsprechender Weise, prüft aber vor dem Einfüllen des zu untersuchenden Gases nochmals auf Dichtigkeit (Hähne mit Lanolin einfetten). Man kann so in 10 cm^3 abgemessenem Gas noch 2 mm^3 Fremdgas feststellen, was eine mittlere Genauigkeit von wenigen Hundertstel Proz. bedeutet, ein Ergebnis, das für unsere Zwecke schon fast übertrieben hohe Genauigkeit aufweist. Die gewöhnliche Gasanalyse ohne Hg kann damit keinen Vergleich aushalten. Hier beträgt die maximale Abweichung vom Mittel etwa 1 Proz., bei sehr vorsichtiger, umständlicher Arbeit 0,1 Proz.

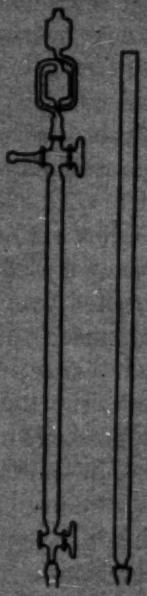


Fig. 3.

Wenn die Gasanalyse so genaue Resultate geben soll, so muß natürlich die Verbindungsröhre von Gasflasche und Bürette mit demselben Gas wie das Flascheninnere gefüllt sein. Die Art und Weise ihrer Füllung mit Gas verbürgt die

1) Von Hrn. Prof. Ernst Müller in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Einhaltung dieser Bedingung. Als Ausgangsfüllung benutzten wir kohlensäurefreie Luft, und gingen schließlich dazu über, zwischen die Wasserstrahlpumpen und die Flasche lange Chlorcalciumröhren einzuschalten und überhaupt alle Öffnungen der Flasche bei Nichtbenutzung durch Hähne oder Chlorcalciumröhren wie in der quantitativen Analyse zu verschließen.

Die Füllung mit trockener kohlensäurefreier Luft (zwecks C_v-Vergleich mit Scheel und Heuse) geschieht jetzt auf folgende Weise: die Flasche wird durch zwei Saugpumpen mit zwischengelegten Chlorcalciumröhren auf Wasserdampfdruck ausgepumpt, was durch ein Hg-Manometer angezeigt wird. Nach dem Abstellen der Pumpen läßt man durch einen Hahn, meist durch den Seitenast des Siphons in langsamem Strom durch 50prozentige KOH und konz. H_2SO_4 gewaschene Zimmerluft einströmen. Um jedes Überspritzen von konz. H_2SO_4 zu vermeiden, ist noch eine mit Glaswolle gefüllte Glasröhre zwischen Trockenflasche und Siphon gelegt. Dieses Auspumpen wiederholt man noch zweimal, im ganzen also mindestens dreimal, um so das Ausgangsgas vollständig aus der Flasche zu entfernen. Bombenkohlensäure ward stets noch durch $CaCl_2$ getrocknet; Kipp-CO_2 leitete man vorher noch über Soda, um mitgerissene HCl zu binden. Jedenfalls durfte die Kohlensäure unter keinen Umständen mit konz. H_2SO_4 getrocknet werden, da die in H_2SO_4 gelöste Kohlensäure unter Vakuum gesetzt stark auf- bzw. überschäumt. Falls Gase gewechselt werden, findet vorteilhaft vor dem 3. Auspumpen eine Durchspülung der Flasche mit dem einzufüllenden Gas statt, entweder mittels Durchsaugens oder Durchdrückens. Doch ist nicht zum Durchspülen ohne nachfolgendes nochmaliges Auspumpen zu raten, da sonst manchmal Ausschlagsstörungen auftreten. Die Füllmethode muß genau, man möchte fast sagen sklavisch eingehalten werden. Anstatt mit der Bombe direkt zu füllen, wurde auch wohl ein Gasometer benutzt. Bei Anwendung der Bombe darf das Manometer an der Gasflasche nur langsam zurückgehen. Man gibt zum Schluß etwas Überdruck in die Flasche und spült mit diesem Gas die Glasverbindung Flasche-Bürette gut durch. Sofort an die Füllung sollen sich die Gasanalysen anschließen, die meist sofort konstante Werte annehmen. Tun sie es nicht, so gibt die erste Analyse meist zu viel Luft an.

Die Vergleichsflasche ist zu einem Teil mit Luft, zum

anderen mit Paraffinöl gefüllt. Das von uns angewandte Öl siedet bei 280° und höher und hat bei Zimmertemperatur keinen störenden Dampfdruck. Es zeigt die Fähigkeit, alle möglichen Substanzen zu absorbieren. So wird es mit der Zeit bräunlich, besonders durch Auflösen der in den Gummischläuchen, die zu seiner Einfüllung dienen, enthaltenen Schwefelverbindungen. Durch Vakuumdestillation kann es von diesen aufgenommenen Substanzen zum Teil befreit werden. Die Ölmenge, die ein- oder ausgelassen wird, mißt man mit bei 15° geeichten Pipetten. Man füllt also das Öl in die geeichten Gefäße (1 zu 5, 2 zu 2, 2 zu 1, 1 zu 0,5 und ein weiteres zu 0,5 Liter, das in 10 ccm eingeteilt ist) und läßt dann die gewünschte Ölmenge in die Meßflasche einfließen. Arbeitet man nicht bei 15° Zimmertemperatur, so werden entsprechende Korrektionen angebracht. Für die Berechnung der Ausdehnung des Öls ist die folgende Zahlenangabe von Wichtigkeit: 12 Liter Öl dehnen sich um knapp 10 cm^3 für 1° Temperaturerhöhung aus. Zu Messungen mit Luft in beiden Flaschen füllt man meistens 12 Liter ein. Die über dem Öl stehende Luft hat nur eine Bedingung zu erfüllen, nämlich beim Ein- und Auslassen von Öl genau dieselbe Zusammensetzung zu behalten. Reines Öl vorausgesetzt, oder doch wenigstens solches, das keine die Genauigkeit beeinflussende Dampfspannung hat, ist dieses Ziel leicht zu erreichen. Man kann z. B. mit gewöhnlicher Zimmerluft in der Verhältnisflasche arbeiten, aber das bietet eben die Schwierigkeit, daß sie nicht immer genau dieselbe absolute Feuchtigkeit besitzt, sondern nur ungefähr eine konstante. Aus diesem Grund ist doch auch in der Vergleichsflasche eine Füllung mit getrockneter Luft vorzuziehen. Es gäbe natürlich noch andere Wege, um die Ölanwendung durch bedeutend quantitativere, wenn auch teuerere Vorrichtungen zu ersetzen. Doch auch hier gilt wieder: die große Genauigkeit der Methode (vgl. d.) bestätigt hinterher, daß sich die Arbeit mit Öl vollkommen bewährt hat. — Durch eine kleine Überschlagsrechnung läßt sich beweisen, daß die Kompressibilität des Öls bei ihrer Kleinheit für eine Fälschung der Druckzunahme des Gases nicht in Betracht kommt. —

Nachdem die 12 Liter Öl und überall gute trockene Luft eingefüllt sind, wird der Vorschaltwiderstand in Ordnung gebracht und im Raum festgelegt. Sodann saugt man destilliertes

Hg in die $^1/_{20}$ cm³ Bürette, nachdem vorher alles in der bekannten Weise gereinigt ist. Die Bürette wird durch einen Kapillartrichter nachgefüllt. Durch Umstellen von Hähnen kann man alsdann beliebige Mengen Hg in die U-Röhre des Vorschaltwiderstands einfließen lassen und diesen dadurch nach Bedarf, d. h. im allgemeinen auf Nullausschlag am Differentialmanometer einstellen. Die Anzahl der cm³ Hg, die man in die U-Röhre fließen läßt, ist ein Maß für die Änderung des Vorschaltwiderstands, so daß man es leicht hat, der einen oder der anderen Flasche mehr oder weniger Energie zuzuführen. Beim Füllen beobachtet man stets den Stand der 2 Hg-Kuppen in der in Millimeter geeichten U-Röhre, um so später ein Urteil über Widerstandsänderung im Sekundärkreis zu haben. Im Lauf der Zeit verändert das Platin durch das andauernde Stehen im Quecksilber etwas seinen elektrischen Widerstand, so daß die später in den Tabellen auftretenden wechselnden Hg-Mengen schon aus diesem Grund allein nichts besonderes besagen können.

3. Versuche.

Nach dieser durchaus nicht erschöpfenden Darstellung der mannigfaltigen Vorbereitungen können wir zur Schilderung des Verlaufs der Versuche übergehen. Wir teilen in erster Linie die Erfahrungen, die bei Luftfüllungen gemacht wurden, mit, ferner welche Einflüsse maßgebend sind, und wie man verfahren muß, um einwandfreie Ergebnisse zu erhalten. Für andere Gase gelten dieselben Grundsätze, nur kommen in diesem Fall noch gewisse Besonderheiten dazu, die vor allem durch die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der Gase bedingt sind.

a) Vorversuche.

Nachdem der Cu-Bügel im Sekundärkreis entfernt und die Meßbrücke abgeschaltet ist, schließt man den Primärstrom durch den Schalthebel und Herabdrücken des Stempels am Hg-Unterbrecher. Durch den regulierbaren Widerstand von im ganzen etwa 4,9 Ω stellt man die Weberzahl z. B. auf 7 Wb. ein. Sobald die Nadel des Webermeters ruhig einsteht, setzt man den gut amalgamierten Cu-Bügel im Sekundärstromkreis ein, schließt die beiden Flaschen von der Außenluft ab und beobachtet den Ausschlag am Manometer sogleich nachdem man den Elektromagnet am Hg-Unterbrecher durch den Feder-

kontakt der 80 Voltleitung betätigt hat. Ehe wir nun zu all den Einflüssen auf die Messung am Manometer Stellung nehmen, betrachten wir zunächst das Zustandekommen und die Form des Ausschlags.

Denken wir uns das Manometer nur an eine Flasche, z. B. die Gasflasche angeschaltet. Unmittelbar nach der Unterbrechung des Primärstroms erhitzt sich der Platinheizkörper im Sekundärkreis. Die Wärme braucht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nur einen Bruchteil einer Sekunde, um sich von dem sehr dünnen, mit relativ großer Oberfläche versehenen Platinblättchen in das Gas zu begeben. Dieses erwärmte Gas steigt in Form einer Wolke nach oben und gibt schließlich den Rest seiner Wärme nach etwa 4 bis 5 Sekunden am Flaschenboden ab. Die Seitenwände der Flaschen leiten keine merkliche Wärme ab, wie durch Vorversuche vor allem mit $NH_3 + HCl$ früher festgestellt wurde.

Sobald sich die Wärme dem Gas mitteilt, wird das Manometer einen Ausschlag bis zu einem Maximum anzeigen. Letzteres bleibt kurze Zeit (A, B) bestehen (Fig. 4 A), solange eben

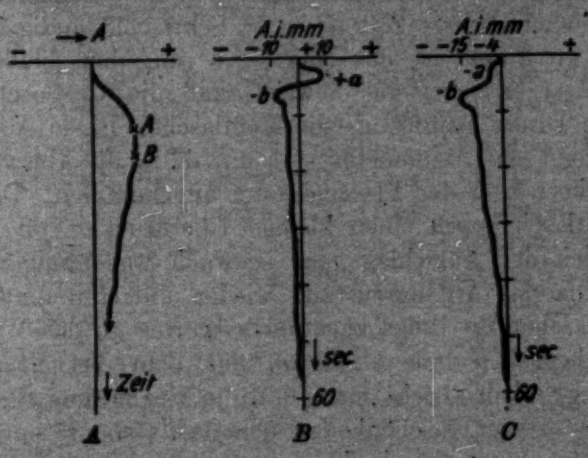


Fig. 4.

die Gaswolke sich nicht merklich abkühlt. Mit der Ankunft des Randes der Gaswolke am Flaschenboden geht der Ausschlag zur Anfangsstelle der Kuppe zurück, was nach etwa 60 Sek. erreicht ist. Die Dimensionen der jetzigen Flaschen genügen vollkommen für die Messungen, um sie wie geschildert

verlaufen zu lassen. Bei Wasserstoff können jedoch allenfalls Bedenken entstehen. Bei der Vergleichsmethode sind ja immer 2 Gasvolumina gegeneinander geschaltet. Sind die beiden Drucke am Manometer entgegengesetzt gleich, dann bleibt die Manometerflüssigkeit in Ruhe (Fall der Kompensation). Es gelingt selten, beim ersten Versuch auf Druckgleichheit einzustellen. Im allgemeinen zeigt das Manometer irgendeinen Ausschlag an (Fall der Nichtkompensation), den man dann durch Verändern der Ölmenge in der Meßflasche oder des Vorschaltwiderstands auf Kompensation einstellt.

Wenden wir uns nun den nichtkompensierten Ausschlägen zu. In der Praxis beobachtet man immer nur den Ausschlag in dem mit der Gasflasche verbundenen Manometerschenkel, da ja jener im anderen als Spiegelbild nichts neues ergeben kann. Wir bezeichnen immer einen Ausschlag am Manometerschenkel nach rechts mit + und nach links mit —, einerlei, ob wir mit dem Auge allein oder mit dem Mikroskop beobachten.

Fall I (Fig. 4 *B*): Als Nullpunkt der Zeit ist die Unterbrechung des Primärstroms, oder was praktisch dasselbe ist, die Heizung der Platinbäumchen gewählt. Zunächst bleibt das Manometer kurze Zeit (etwa $^1/_2$ Sek.) vollständig in Ruhe. Nach etwa 3 Sek. ist das Max. $+a$ (mit dem bloßen Auge beobachtet) erreicht, was beweist, daß die Gasflasche einen größeren Druck ausübt, als die Meßflasche. Einen Augenblick später zeigt das Manometer $-b$ an, d. h. die Gaswolke der Gasflasche ist an der Flaschenwand angekommen. Dabei hat die Meßflasche noch einen kleinen Überdruck. Von $-b$ aus bildet sich der Ausschlag ganz schwach wellenlinig auf Null zurück, da der Anfangszustand wieder eintreten muß, sobald beide Flaschen die ihnen zugeführte Wärme an das Wasserbad völlig abgegeben haben. Schon aus dem Verhalten dieses Ausschlags allein ersieht man, daß die Entfernung des Platinbäumchens vom Flaschenboden der Gasflasche (5 cm) kleiner ist als die entsprechende in der anderen Flasche. Die Zeit vom Übergang der Wärmeenergie in die Luft bis nach der Erreichung des Max. $+a$ (etwa 3—4 Sek.) benötigt die warme Gaswolke in der Gasflasche, um mit ihren obersten Schichten an dem kalten Flaschenboden anzustoßen. Alle anderen Erklärungen, die man allenfalls zugrundelegen könnte, lassen sich durch einfache Versuche widerlegen.

Fall II: Ebenso kann man die Ausschlagskurve von Fig. 4 *C* diskutieren. Jetzt zeigt die Meßflasche einen Überdruck. Allerdings ist dies nicht so leicht zu beobachten, da $-a$ und $-b$ in derselben Richtung liegen; in der Kurve markiert sich das als Wendepunkt bei $-a$. Im übrigen ist alles auf gleiche Weise wie in Fall I zu erklären.

Für die Vorversuche läßt man immer 12 Liter Öl eingefüllt und stellt dann den Nullausschlag am Manometer durch Verändern des Vorschaltwiderstands ein. Für exakte Versuche geschieht das Einstellen durch Blockieren. Angaben, die für die Vorversuche keine Rolle spielen, sind in den Tabellen auch nicht aufgenommen.

Wenn die beiden Flaschen in bezug auf Größe, elektrische Heizung und Siphonverbindung vollkommen gleich wären, dürfte sich die Manometerflüssigkeit beim Druckgleichgewicht (= „Nullausschlag") keine Spur bewegen (Fig. 5 D_1).

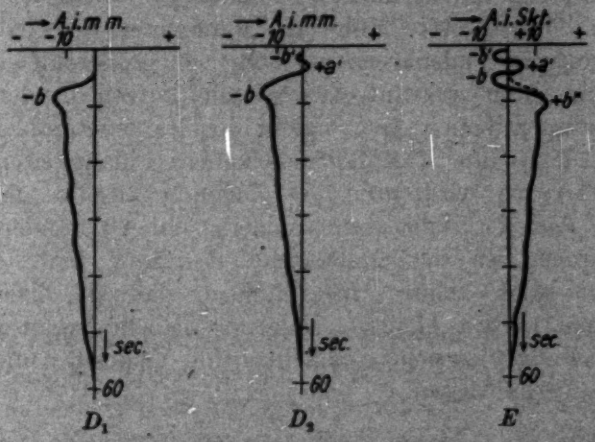


Fig. 5.

Macht man den Ausschlag $+a$ immer kleiner, um schließlich zur Kompensation zu gelangen, so sieht man, ehe sich der Ausschlag $+a'$ ausbildet, einen kleinen Ausschlag $-b'$ (Fig. 5 D_2). Es liegt bei dem Verhalten des Ausschlags auf der Hand, daß Kompensation dann vorhanden ist, wenn $|b'| = |a'|$. Der Punkt $-b$ stellt wieder die Abkühlung von den Flaschenböden dar. Wie kommt nun diese kleine Zuckung $-b'/+a'$ bei der Kompensation zustande? Nach einer früheren Angabe ist der Heizkörper der Meßflasche etwas näher am Manometer

als der der Gasflasche. Dazu kommt noch, daß der 50 cm lange, verhältnismäßig enge Siphon der Gasflasche die Druckübertragung etwas behindert (?) und auch die Temperaturhöhe der Wolken und die Schnelligkeit der Wölkchenausbildung je in beiden Flaschen verschieden ist. Eng damit zusammen hängt die Frage nach der Wärmeleitfähigkeit. (Vgl. H_2.) Alle diese Möglichkeiten einzeln oder gemeinsam bewirken wohl dieses $-b'$. Einen Augenblick nachher kommt der gleichgroße Druck von der Gasflasche entgegengesetzt gerichtet am Manometer an. Dadurch entsteht die Zuckung $+a'$. Sind diese kleinen Zuckungen gleich groß, was zu beobachten sehr leicht ist, dann hat man gleichen Druck in beiden Flaschen. Die Versuche mit anderen Gasen haben diese Auffassung bestätigt. Der Rest der Ausschlagskurve, also die Abkühlungsperiode spielt zunächst keine Rolle, obgleich er zur Beurteilung der Messung von Bedeutung ist. Beobachtet man mit der Lupe, so ist die kleine Zuckung ganz charakteristisch zu sehen, dagegen böte absolute Ruhe am Manometer Gelegenheit, ein Mikroskop mit Fadenkreuz mit sehr viel größerem Vorteil zu benützen. Man erkennt aus diesen kurzen Andeutungen, welche ausgezeichnete Genauigkeit der Manometerablesung erzielt werden kann. — Füllt man zähere Flüssigkeiten in das Manometer, so wird wohl die Zuckung absolut genommen kleiner, aber der Nullausschlag bleibt ohne Veränderung des Luftvolumens in der Meßflasche bestehen, bzw. er zeigt vielleicht solch kleine Abweichungen, daß sie nicht wahrgenommen werden können. Folgende Tabelle veranschaulicht die Beziehungen zwischen Ausschlag und Viskosität unter sonst gleichen Verhältnissen.

Z. B. Luft/H_2-Messungen, Juli 1920.

Ausschlag in mm	Manometerfüllung mit
$\pm 0{,}5/-X$	$C_6H_5NH_2$
$\pm 1{,}2/-X_1$	$C_6H_5NO_2$
$\pm 2{,}5/-X_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$
$\pm 1{,}9/-X_3$	1 Teil $C_6H_4(CH_3)_2$ + 1 Teil $C_6H_5NO_2$.

Die Ausschläge selbst können leicht abgelesen werden, wozu man alle möglichen Hilfsmittel benutzt, vor allem scharfe

Beleuchtung der Flüssigkeitskuppe gegen einen weißen Hintergrund. Was Benetzung und dergl. anlangt, verfährt man immer unter gleichen Bedingungen.

Oben wurde erwähnt, daß man zunächst nur die 1. Zuckung in Betracht zieht, ohne das Restkurvenstück des Ausschlags gegen die Zeit zu berücksichtigen. Es hat sich ergeben, daß man mit einer bestimmten Ausschlagsform zu messen anfängt. Bleibt während der Messung und besonders bei der Kontrolle die Ausschlagsform die normale, ohne in irgendeiner Zahlangabe sich wesentlich zu vergrößern, so ist das als Zeugnis

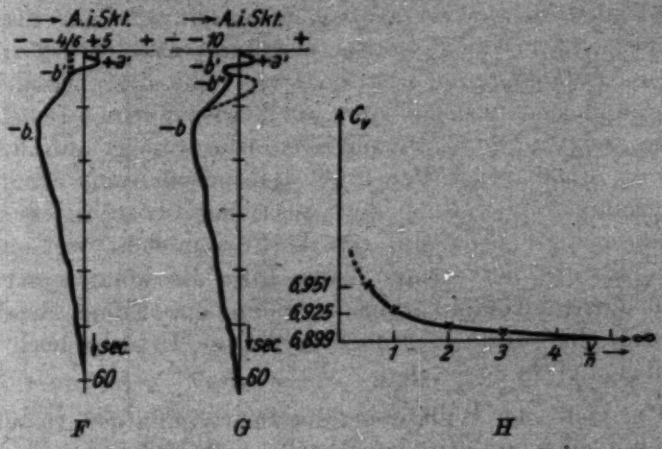


Fig. 6.

für ihre Güte zu betrachten. Unter normalem Ausschlag versteht man in unserem Fall z. B. $\pm$ 0,05 mm/— 2,5 mm. Gibt die Kontrollmessung $\pm$ 0,07/— 3, so ist die Messung als verunglückt zu betrachten, es sei denn, daß die Zimmertemperatur im Lauf der Messung sich erhöht hat. Damit hat sich auch die Fluidität der Manometerflüssigkeit vergrößert, so daß man allenfalls $\pm$ 0,07/— 3 als identisch mit $\pm$ 0,05/— 2,5 betrachten darf. Ist dagegen eine Dichtung an einer der Flaschen oder am Manometer schlecht, so ändert sich der Nullausschlag derart, daß unter Umständen 25—50 cm^3 Öl den Ausgleich herstellen müssen. Der Nullausschlag, d. h. die kleine Zuckung bleibt dabei praktisch der absoluten Größe nach konstant. Die Abklingungskurve dagegen zeigt andere Formen, manchmal sogar recht verwickelte. Jeden-

als der der Gasflasche. Dazu kommt noch, daß der 50 cm lange, verhältnismäßig enge Siphon der Gasflasche die Druckübertragung etwas behindert (?) und auch die Temperaturhöhe der Wolken und die Schnelligkeit der Wölkchenausbildung je in beiden Flaschen verschieden ist. Eng damit zusammen hängt die Frage nach der Wärmeleitfähigkeit. (Vgl. H_2.) Alle diese Möglichkeiten einzeln oder gemeinsam bewirken wohl dieses $-b'$. Einen Augenblick nachher kommt der gleichgroße Druck von der Gasflasche entgegengesetzt gerichtet am Manometer an. Dadurch entsteht die Zuckung $+a'$. Sind diese kleinen Zuckungen gleich groß, was zu beobachten sehr leicht ist, dann hat man gleichen Druck in beiden Flaschen. Die Versuche mit anderen Gasen haben diese Auffassung bestätigt. Der Rest der Ausschlagskurve, also die Abkühlungsperiode spielt zunächst keine Rolle, obgleich er zur Beurteilung der Messung von Bedeutung ist. Beobachtet man mit der Lupe, so ist die kleine Zuckung ganz charakteristisch zu sehen, dagegen böte absolute Ruhe am Manometer Gelegenheit, ein Mikroskop mit Fadenkreuz mit sehr viel größerem Vorteil zu benützen. Man erkennt aus diesen kurzen Andeutungen, welche ausgezeichnete Genauigkeit der Manometerablesung erzielt werden kann. — Füllt man zähere Flüssigkeiten in das Manometer, so wird wohl die Zuckung absolut genommen kleiner, aber der Nullausschlag bleibt ohne Veränderung des Luftvolumens in der Meßflasche bestehen, bzw. er zeigt vielleicht solch kleine Abweichungen, daß sie nicht wahrgenommen werden können. Folgende Tabelle veranschaulicht die Beziehungen zwischen Ausschlag und Viskosität unter sonst gleichen Verhältnissen.

Z. B. Luft/H_2-Messungen, Juli 1920.

Ausschlag in mm	Manometerfüllung mit
$\pm 0{,}5/-X$	$C_6H_5NH_2$
$\pm 1{,}2/-X_1$	$C_6H_5NO_2$
$\pm 2{,}5/-X_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$
$\pm 1{,}9/-X_3$	1 Teil $C_6H_4(CH_3)_2$ + 1 Teil $C_6H_5NO_2$.

Die Ausschläge selbst können leicht abgelesen werden, wozu man alle möglichen Hilfsmittel benutzt, vor allem scharfe

Beleuchtung der Flüssigkeitskuppe gegen einen weißen Hintergrund. Was Benetzung und dergl. anlangt, verfährt man immer unter gleichen Bedingungen.

Oben wurde erwähnt, daß man zunächst nur die 1. Zuckung in Betracht zieht, ohne das Restkurvenstück des Ausschlags gegen die Zeit zu berücksichtigen. Es hat sich ergeben, daß man mit einer bestimmten Ausschlagsform zu messen anfängt. Bleibt während der Messung und besonders bei der Kontrolle die Ausschlagsform die normale, ohne in irgendeiner Zahlangabe sich wesentlich zu vergrößern, so ist das als Zeugnis

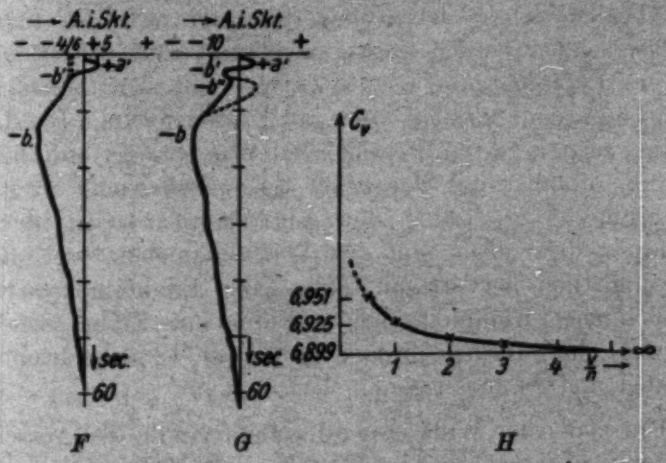


Fig. 6.

für ihre Güte zu betrachten. Unter normalem Ausschlag versteht man in unserem Fall z. B. $\pm$ 0,05 mm/— 2,5 mm. Gibt die Kontrollmessung $\pm$ 0,07/— 3, so ist die Messung als verunglückt zu betrachten, es sei denn, daß die Zimmertemperatur im Lauf der Messung sich erhöht hat. Damit hat sich auch die Fluidität der Manometerflüssigkeit vergrößert, so daß man allenfalls $\pm$ 0,07/— 3 als identisch mit $\pm$ 0,05/— 2,5 betrachten darf. Ist dagegen eine Dichtung an einer der Flaschen oder am Manometer schlecht, so ändert sich der Nullausschlag derart, daß unter Umständen 25—50 cm^3 Öl den Ausgleich herstellen müssen. Der Nullausschlag, d. h. die kleine Zuckung bleibt dabei praktisch der absoluten Größe nach konstant. Die Abklingungskurve dagegen zeigt andere Formen, manchmal sogar recht verwickelte. Jeden-

falls ist der Apparat, sobald die Abklingungskurven anomal werden, zuerst in Ordnung zu bringen. Große Schwierigkeiten bezüglich der Beurteilung der Ausschlagsform bietet aber nicht das Dichten der Flaschen, sondern das Eindringen von Meßgasen in den einen Manometerschenkel oder von Tensionen, die von der Manometerflüssigkeit herrühren, in den Siphon usw. Verwendet man z. B. über Na getrocknetes Xylol als Manometerfüllung, so bleibt der Ausschlag in der ersten halben Stunde vollkommen normal. Danach nimmt allmählich die absolute Größe von $x/-1{,}8$ (Tab. I) zu und kann bis aufs Doppelte und noch mehr gebracht werden. Dabei wird die Zuckung nach beiden Seiten der Nullage ungleich. Sobald man die Gasflasche aber einmal kräftig auspumpt und wieder frische, trockene Luft einströmen läßt, verschwindet der anomale Ausschlag und der normale stellt sich wieder ein. Die „Meßflasche" zeigt derartige Besonderheiten in weniger auffallendem Maß, da offenbar das Paraffinöl Gase usw. leicht absorbiert. Die größte Veränderung des Ausschlags tritt indessen bei Tensionsniederschlägen auf den Platinbäumchen, wie man sie auch künstlich hervorrufen kann, ein. Es können natürlich alle möglichen Komplikationen vorkommen. Einige Erfahrung über Ausschlagsformen ermöglicht es, die Ursache leicht festzustellen und zu beseitigen.

Um von jeder Willkür bei der Beurteilung der Ausschlagsform frei zu sein, wurde an Stelle von Xylol der praktisch tensionsfreie Benzoesäureäthylester ($C_6H_5COOC_2H_5$) verwendet, der immer noch genügend beweglich ist und diese Abhängigkeit von der Arbeitsdauer nicht zeigt. Dadurch hat man wohl die Tensionsschwierigkeiten überwunden, aber die Manometerflüssigkeit hat als Ester natürlich nicht die große Haltbarkeit wie Xylol als reiner Kohlenwasserstoff. Durch die Wahl des Esters läßt sich aber ein Nullausschlag ohne Auspumpen der Gasflasche stundenlang reproduzierbar erhalten. Auf das Resultat der C_v-Werte für CO_2 hat die Wahl der Flüssigkeit keinen Einfluß. Doch erschwert die Anwendung des flüchtigen Xylols die Beurteilung der Ausschläge sehr. Wir haben zu dieser Kritik der Ausschläge nur einige wichtige Punkte angeführt. Die Art und Weise, wie ein Ausschlag absichtlich oder unabsichtlich beeinflußt wird, konnte nur durch ausgedehnte Versuche und lange persönliche Erfahrung ermittelt werden.

Die Beeinflussung des Nullausschlags durch systematische Variation des Flascheninnern ist jedoch noch nicht so genau untersucht wie vielleicht erwünscht, da diese Sonderarbeit große Mittel erfordert und, soweit man bis jetzt sehen kann, nichts wesentlich neues zeitigte. Doch wäre es von größtem Nutzen und Interesse für den weiteren Ausbau der Methode, besonders für höhere Temperatur, daß derartige Versuche vorher endgültig abgeschlossen wären. — Am Schluß dieser Betrachtung über Ausschlagsform möchten wir noch kurz auf die Kontrollmessungen zurückkommen. Zu jedem Versuch, bzw. jeder Meßreihe werden am Schluß Kontrollmessungen mit dem Ausgangsgas (Luft) gemacht. Diese Prüfung der Güte einer Meßreihe kombiniert mit der Ablesung auf der Meßbrücke, erlaubt das richtige Volumenverhältnis der Vergleichsflasche anzugeben. Wenn je Anfangs- und Kontrollmessung eine Differenz aufweisen, die höchstens 10—20 cm^3 Öl ausmacht, so nimmt man entweder zur Berechnung das Mittel oder verwendet, wenn die Wheatstone-Brückenmessung eine kleine Veränderung des Widerstands im Sekundärstromkreis ergeben hat, die Resultate mit gleichen Brückenmessungen.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Einflüsse der Apparatvariablen auf den Nullausschlag mitzuteilen. Als solche kommen in Betracht und erscheinen auch in den entsprechenden Tabellen: 1. Zeit zwischen zwei Versuchen; 2. Man.: Stand der Flüssigkeitskuppe in Differentialmanometer; 3. Auss.: Ausschlagsform und Größe; 4. Z. T..: Zimmertemperatur; 5. HgiT.: Temperatur des Vorschaltwiderstands; 6. Tr.T.: Transformatortemperatur; 7. B.T.: Badtemperatur; 8. Wb.: Weberzahl (Ampere); 9. cm^3 Hg: Kubikzentimeter Hg in der U-Röhre des Vorschaltwiderstands; 10. l Öl: Ölmenge in Litern oder Kubikzentimetern; 11. V. Proz.: Prozentgehalt an Luft vom Versuchsgas; 12. Bg.: Brückenablesung in Zentimeter. Dazu unter „Bem." verschiedene Bemerkungen.

Zur Erörterung dieser Verhältnisse denke man sich zunächst die beiden großen Glasflaschen wiederum mit Luft gefüllt. Vor allem mußte rein experimentell gezeigt werden, welchen Einfluß eine einzelne Variation der Versuchsbedingungen auf den Manometerausschlag ausübt. Diese Versuche mit allen möglichen Variablen waren unumgänglich nötig, da

Berechnung nur ungefähr die Beziehung erläutern, aber nie vollständig Aufschluß geben kann.

1. Zeit: Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, kann ungefähr alle 5—10 Minuten eine Messung gemacht werden. Das ist also die Zeitspanne, die vollkommen genügt, den Anfangszustand im Apparat in kalorischer Hinsicht wieder herzustellen. Doch können die Zeitabstände zwischen den Messungen auch größer genommen werden, was nie schaden kann. Wird mit anderen Gasen als Luft gemessen, so ist eine Vergrößerung des Zeitabstands manchmal auch deshalb nötig, weil in der Zwischenzeit noch mehrere Handgriffe erforderlich sind (Luftkissen bei CO_2-Messungen). Müssen zwischen zwei Messungen sonstige Veränderungen, wie Wärmeisolierung des Siphons, Widerstandsmessungen usw. vorgenommen werden, so ist natürlich so lange zu warten, bis das Manometer beim Schließen aller Hähne keinen Gang mehr zeigt, oder doch einen gegen den Ausschlag relativ sehr kleinen. Letztere Probe entscheidet darüber, ob eine neue Messung erfolgen kann oder nicht. Längeres Warten wird durch neue Gasfüllung und besonders durch Öltemperaturveränderungen bedingt. Letztere können bis zu 2 Stunden Zeit beanspruchen. Die Tageszeiten üben keinen Einfluß als solche aus, wie es manchmal den Anschein hat. Etwaige Einflüsse sind eventuell durch Konzentrationsänderungen der eingefüllten Gase über Nacht, durch Tensionsniederschläge bei der nächtlichen Abkühlung u. dergl. mehr bedingt. Es ist deshalb unerläßlich, jeden Tag mindestens einmal die Gaszusammensetzung zu kontrollieren. Besonders im Winter bei starker nächtlicher Abkühlung hat man frühmorgens 1—2 Stunden aufzuwenden, um die Meßtemperaturen wieder einzustellen, während diese Schwierigkeiten in einem normalen Sommer wegfallen. Die erste Messung am Morgen ist aus bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärten Gründen unbrauchbar.

2. Man.: Unter dieser Rubrik wird nur die Länge der Flüssigkeitssäule im Manometer angegeben. Durch Versuche wurde festgestellt, ob durch Veränderung der Flüssigkeitsmenge, also in unserem Fall durch Verlängerung des Flüssigkeitsfadens, sich ein anderer Ausschlag ausbildete. Für Absolutmessungen ist die Flüssigkeitsmenge von Wichtigkeit, für unsere Relativmessungen jedoch nicht. Um trotzdem alle Nullausschläge möglichst einwandfrei zu messen, stellt man die Kuppen

in beiden Manometerschenkeln immer auf die Marken 75/75 ein. Die Zahl 75/75, die man in allen Tabellen findet, bedeutet: Das Manometer ist vor dem Versuch nachgesehen und die Kuppen sind genau auf Skalenteil 75 mm eingestellt. Nicht allzu große Verschiebung der Kuppeneinstellung (z. B. 65/85) übt keinen Einfluß auf den Nullausschlag aus. So wurde durch alle möglichen Versuche die Anwendbarkeit des Differentialmanometers für unsere Zwecke vollkommen sichergestellt.

3. Auss.: Unter Auss. findet man sämtliche Angaben über die Ausschlagsform, aber keine Zeitangaben. Für Luft ist z. B. $\pm 0/-2{,}3$ angegeben, d. h. man hat den Nullausschlag am Manometer zu etwa $-0{,}05/+0{,}05/-2{,}3$ ermittelt. Die Zahl $-2{,}3$ ist charakteristisch für eine ganz bestimmte Beschaffenheit der Apparatur. Die absoluten Zahlen $-0{,}05/+0{,}05/-2{,}3$ hängen vor allen Dingen bei sonst festliegender Apparatur von der Manometerflüssigkeit (d. h. von ihrer Viskosität) und von der Z.T. ab. Eine zähere Flüssigkeit oder auch eine stärkere Manometerneigung veranlaßt natürlich eine prozentuale Verkleinerung der Zahlen. Die systematischen Untersuchungen in Tabellenform hier anzugeben, würde zu weit führen. Oft sind auch unter Bem. derartige Versuche kurz angeführt. Wie schon früher gezeigt, hängen die absoluten Zahlenverhältnisse hauptsächlich von der inneren Reibung der Manometerflüssigkeit ab. Ausschlagveränderungen haben, wenn kein systematischer Gang von Messung zu Messung zu erkennen ist, im allgemeinen keine Bedeutung, da man diesen Fehler meist durch eigene Schuld verursacht hat. Einen Punkt möchten wir hier nicht unerwähnt lassen, nämlich den Ausschlag bei anderen Gasen. Durch ihre verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten sind ganz andere Ausschlagsformen, besonders was die Abkühlungsperiode betrifft, bedingt. Gerade deshalb ist es ja auch von Wichtigkeit, die Gase mit extremen Eigenschaften zu messen, die andern fallen dann alle innerhalb der Grenzen dieser Ausschlagsformen. Endlich ist noch zu beachten, daß mit dem Mikroskop beobachtete Nullausschläge nicht nur mit umgekehrten Vorzeichen erscheinen, sondern auch in Skalenteilen angegeben sind, wobei ein Skt. $= {}^1/_{25}$ mm. Alle andern Angaben sind in Millimeter gemacht.

$$\left\{\begin{matrix}+0{,}8\ (\text{Skt.}) \\ -0{,}8\ (\text{Skt.})\end{matrix}\right\} \Big/ -1{,}8\ (\text{mm}) = \left\{\begin{matrix}+0{,}8 \\ -0{,}8\end{matrix}\right\} \Big/ -40 .$$

4. Z.T.: Die Zimmertemperatur als solche wirkt nicht direkt auf die Messung ein, sondern wird nur zur Beurteilung der Viskosität der Manometerflüssigkeit, der Manometerdampftensionen u. a. m. abgelesen. Die Veränderung der Badtemperatur wird natürlich stark von der Z.T. beeinflußt, so daß man im allgemeinen bei einer B.T. arbeiten muß, die nicht allzuweit von der Z.T. entfernt liegt. Letzten Endes hängen natürlich sämtliche Widerstände in der elektrischen Leitung von der Zimmertemperatur ab, was jeweils durch die Meßbrücke kontrolliert werden kann.

5. HgiT. Rechnung und Versuch zeigen, daß eine Erhöhung der HgiT. um etwa 2° C keinen Einfluß auf den Nullausschlag hat, wenn dabei sämtliche andere Apparatvariable konstant gehalten werden.

6. Tr.T. Die Temperatur des Transformators hat einen ziemlich großen Einfluß auf den Ausschlag. Es ist natürlich nicht möglich, die Temperatur des Transformatorinnern anzugeben. Die Tr.T. hat ja für unsere Zwecke nur Bedeutung hinsichtlich ihrer Veränderung. Im wirklichen Meßverfahren wird die Tr. T. konstant gehalten. Hat sich dennoch die Tr.T. aus irgendeinem Grund während einer Meßreihe geändert, so kann man durch vorher aufgenommene Kurven feststellen, welche Korrektion man an der Ölmenge anbringen muß, sofern man nicht vorzieht, die normale Tr.T. wieder künstlich herzustellen. Aus der Kurve (Fig. 7 *K* und Tab. II) ergibt sich im Mittel, daß $+ 1°$ Tr.T. $= + 25$ cm³ Öl ist. Die Tr.T. wird verändert durch die Z.T. und durch die Stromwärme des Primärkreises. Die angefügte Kurve gestattet abzulesen, um wieviel sich der Nullpunkt bei Tr.T.-Änderung verschiebt (gemessen in cm³ Öl). Wird z. B. die Tr.T. größer, so wandert der Manometerausschlag nach (—), d. h. man muß Öl aus der Meßflasche ausfüllen, um jetzt wieder den Nullausschlag herzustellen. Es ist jedenfalls nötig, im Verlauf einer Messung von Anfang bis zum Schluß die Tr.T. auf wenige Zehntelgrad konstant zu halten, um nicht einen die Genauigkeit beeinträchtigenden Fehler zu begehen.

7. B.T. (Fig. 7 *L*). Den größten Einfluß auf den Nullausschlag übt eine Veränderung der Badtemperatur aus. Daß der Einfluß verhältnismäßig groß ist, hängt mit der Parallelschaltung zusammen. Wenn auch die Heizkörper ihren Wider-

stand mit der Temperatur gleichmäßig ändern, so wird die sekundäre Stromstärke sich anders verteilen, weil der konstant bleibende Vorschaltwiderstand in den einen Zweig gelegt ist. Es hat sich ergeben, daß B.T.-Erhöhung bei etwa Zimmertemperatur den Ausschlag nach (minus) verschiebt, d. h. um den richtigen Nullausschlag wieder herzustellen, muß man Öl aus der Meßflasche auslaufen lassen, und zwar für 1° B.T.-Erhöhung in einem Fall etwa 150 cm³ Öl (+ 1° B.T. = ca. — 150 cm³ Öl). Man ersieht daraus, daß $^1/_{10}{}^0$ B.T.-Änderung

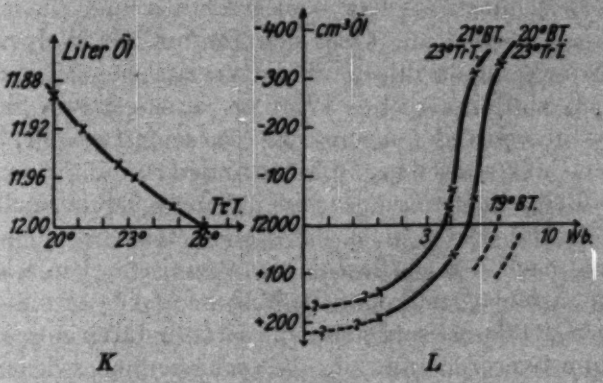


Fig. 7.

schon 15 cm³ Öl ausmacht, was also an die Genauigkeitsgrenze fällt. Bei den Versuchen muß daher die B.T. möglichst konstant gehalten werden. Doch bringt man lieber manchmal kleine Korrektionen an der Ölmenge an, als daß man die B.T. auf Hundertstelgrad konstant hält. Hat die B.T.-Änderung einmal 0,05° C überschritten, so ist ihre Neueinstellung unbedingt erforderlich.

8. Wb. Wenn man bedenkt, daß der Sekundärstromstoß der Stärke nach von $|di|/|dt|$ abhängt und durch die Parallelschaltung zerteilt wird, so ist ohne weiteres der große Einfluß der Primärstromstärke auf den Manometerausschlag zu verstehen. Dazu kommt noch, daß die Platinheizwiderstände selbst beim Erwärmen ihre Widerstände verschieden ändern, da ja beide Platinbäumchen nicht gleich stark erhitzt werden. In der Praxis kommt es deshalb darauf an, ein für allemal die Stromstärke während einer Meßreihe konstant zu halten.

Im übrigen hat man es durch Webervariationen in der Hand, die Energiezufuhr und damit Strahlungs- und Wärmeleitungsverhältnisse zu verändern. Diese Möglichkeiten der Variation sind in der vorliegenden Arbeit weniger in Betracht gezogen worden. Doch sind aus letzteren Gesichtspunkten heraus verschiedene Kohlensäuremessungen bei einer (zu hohen) Weberzahl von ungefähr 7 Wb. (6—9 Wb.) vorgenommen worden. Bei Wasserstoff indessen mußte der Flaschenverhältnisse wegen zu einer kleineren Stromstärke übergegangen werden (8 Wb.) (vgl. auch Definiertheit der Meßtemperatur). Die Kurve (Fig. 7*L*) gibt die Beziehung zwischen Webervariation und Ausschlag, in Ölmengen gemessen, an. Über den Einfluß der Weberzahl des Primärstroms auf das Resultat der spezifischen Wärme selbst kann man zunächst nichts Positives aussagen, da sich viele Einflüsse übereinander lagern. Es wurde festgestellt, daß die Gasflasche mit steigender Primärstromstärke unter sonst konstanten Bedingungen immer eine kleinere Druckzunahme als die Meßflasche erfährt, d. h. das Manometer wird einen kleinen Ausschlag nach der Gasflasche hin aufweisen. Um wieder auf den Nullausschlag zu kommen, läßt man eine gewisse Menge Öl aus der Meßflasche auslaufen und setzt so durch entsprechende Luftvolumenvergrößerung ihre Druckzunahme wieder herab (Tab. III). Variiert man die Stromstärke, so hat man es in der Hand, bei geringen Primärstromstärken kleine Heizenergieen oder bei großer Weberzahl größere in das Gas zu schicken. Durch derartige systematische C_v-Messungen mit verschiedenen Primärstromstärken wird man zu einer Extrapolationsformel für Energiezufuhr Null gelangen können. (Durch Hrn. Hebbel in Angriff genommen.)

9. cm^3 Hg. Die nächste Kolumne in den Tabellen gibt uns die Anzahl cm^3 Hg an, die sich in dem Vorschaltwiderstand befindet. Es ist vor allem festzuhalten, daß diese Zahl keine absolute ist. Sie muß nur eine Bedingung erfüllen, nämlich den Vorschaltwiderstand während einer Messung vollständig konstant halten. Es kann manchmal vorkommen, daß die Krümmung der Hg-Kuppe im U-Rohr sich durch Erschütterung und dergleichen anders gestaltet, so daß sich die Länge des Widerstands etwas ändert. Eine derartige Messung ist im allgemeinen unbrauchbar, besonders wenn die Widerstandsänderung groß ist. Letztere kann jederzeit durch die ange-

brachte Wheatstonebrücke nachgemessen werden (vgl. Bg.). Es ist etwa $+ 0{,}05$ cm³ Hg $= + 0{,}12$ cm Bg. $= + 80$ cm³ Öl.

10. L. Öl. Die Ölmenge ist immer unter Berücksichtigung der Temperatur angegeben. Wenn ursprünglich alle Pipetten bis zum Strich bei 20° mit Öl gefüllt sind, so befinden sich in ihnen 12,005 Liter 15°. Die Gefäße haben sich von der Eichung bei 15° C eben um 5 cm³ auf 20° ausgedehnt. Ändert sich die B.T., so ändert sich die Temperatur des Öls mit, was bei der Auswertung der Versuche in Betracht gezogen werden muß. Die Menge Öl, die sich in der Meßflasche befindet, ist im äußersten Fall etwa 12 Liter, so daß das Luftvolumen 35,725 — 12,000 Liter beträgt. Wird die Ölmenge verändert, so bedeutet z. B. 12,000 — 3,500, daß von den 12 Litern 3,5 Liter ausgefüllt wurden. Man darf nie außer acht lassen, daß das Öl gern thermisch nachhinkt und daß auch zum Abfließen der letzten Ölreste einige Zeit erforderlich ist. Trotzdem sich eigentlich alle Variationen zuerst am Manometer äußern, werden die Einflüsse der einzelnen Variationen der Versuchsbedingungen am einfachsten durch Ölmengen bestimmt und angegeben. Die Größe der Ausschlagsverschiebung am Manometer fällt ja bekanntlich je nach Manometerflüssigkeit, Z.T. und Manometerneigung verschieden aus. Die Ölmengen, die erforderlich sind, den Nullausschlag wie vor der Variation wieder einzustellen, ergeben sich aus Kurven und Tabellen, bzw. werden in jedem einzelnen Fall experimentell bestimmt, da sie unter verschiedenen Gesamtbedingungen etwas anders ausfallen.

11. Proz. Was den Volumenprozentgehalt der eingefüllten Gase anlangt, so sind unter Umständen *sehr* genaue Analysen erforderlich. Die Gasanalysen für Kohlensäure sind auf mindestens $\pm 0{,}04$ Proz. genau. Es wird immer das Mittel aus mehreren Gasanalysen angegeben. Das Restgas besteht aus Luft. Die Wasserstoffanalysen sind mit der Explosionspipette gemacht und stimmen auf etwa 1 Proz. überein, was bei Wasserstoff vollständig ausreicht.

12. Bg. Die letzte Spalte enthält die Bg. als Kontrolle für die Konstanz der Widerstände. Da der Vorschaltwiderstand in der Größenordnung von $^1/_4$—$^1/_2$ Ω liegt, so geht der größte Teil des Stroms bei der Bg. durch diesen kleinsten Widerstand. Veränderungen am Vorschaltwiderstand machen

sich unter allen Umständen auf der Brücke stark bemerkbar; solche der anderen Widerstände, die ja durch eigentümliche Parallelschaltung mit an die Brücke angeschlossen sind, sehr viel weniger. Die Widerstandsänderung im Gesamtstromkreis kann einen wertvollen Hinweis geben, ob eine Messung als gut oder als mißglückt zu betrachten ist. Unter Umständen läßt sich das Versuchsergebnis nach der Bg. korrigieren, eine Methode, die allerdings nie angewandt wurde.

Oft wurden auch noch besondere Bemerkungen über Wetterverhältnisse, Barometerstand und sonstige Beobachtungen, sowie Urteile über die Güte der Ablesung, der Messung und dergleichen hinzugefügt. Die Rohergebnisse der Versuche wurden sofort ausgerechnet, so lange noch jede Einzelheit der Messung im Gedächtnis war.

b) Relativmessungen mit verschiedenen Gasen.

Eine jede Messung liefert zunächst das Rohergebnis, das in geeigneter Weise mathematisch weiter behandelt wird. Wie ein solches gewonnen wird, zeigt folgende Beschreibung:

Man füllt beide Flaschen mit trockener, kohlensäurefreier Luft, stellt den Druck in beiden Flaschen auf Nullausschlag am Manometer ein und merkt sich das Luftvolumen der Meßflasche. Füllt man nun in die Gasflasche z. B. Kohlensäure ein und läßt so viel Öl auslaufen, bis beide Flaschen beim Heizen mit demselben Strom wieder den gleichen Druck haben, dann ist das Volumenverhältnis der Meßflasche $(V_s/V_g) \times 4{,}982 = 6{,}893$ das Rohergebnis (für Wasserstoff entsprechende Verhältnisse).

D. Auswertung des Rohergebnisses.

1. Korrektion der durch Druck und Volumenmessung bestimmten Molarwärme auf cal. und °C.

Wenn man aus dem Volumenverhältnis in der Vergleichsflasche unter Bezugnahme auf $C_{v\,\mathrm{Luft}} = 4{,}982$ cal./° C $C_{v\,\mathrm{CO_2}}$ zu 6,893 ermittelt hatte, so ist letztere Zahl noch nicht die wirkliche Molarwärme bei der betreffenden Temperatur. Spezifische bzw. Molarwärmen sind ja durch $c = dQ/dT$ definiert. Wir haben aber in einem Fall Luft von der Molzahl n_1 und im zweiten Kohlensäure von der Molzahl n_2 und führen in beiden Fällen dieselbe Wärmemenge zu, die man der Definitionsgleichung entsprechend der gleichen Molzahl zweier Stoffe zu-

führen muß und nicht demselben Volumen. Eine Überlegung gleicher Art kann man bezüglich der Spannungskoeffizienten anstellen. Die folgende rein formalmathematische Betrachtungsweise auf thermodynamischem Boden führt zu einem übersichtlichen Resultat.

Zu diesem Zweck geht man von der Definitionsgleichung der spezifischen Wärme aus. Bezeichnet man mit Q: Wärmemengen, n: Molzahl, C_v: Molarwärmen, T: absolute Temperaturen, p: Drucke, die Meßflasche mit $'$, die Gasflasche mit $''$, so ergeben sich 4 Gleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} \text{a)}\quad Q_1' = n_1'_L \cdot C_{vL} \cdot \Delta T'_{1L} \\ \text{b)}\quad Q_1'' = n_1''_L \cdot C_{vL} \cdot \Delta T_1''_L \end{cases} \Bigg| \text{ L(uft), L(uft).}$$

$$\begin{cases} \text{c)}\quad Q_2' = n_2'_L \cdot C_{vL} \cdot \Delta T_2'_L \\ \text{d)}\quad Q_2'' = n_2''_{CO_2} \cdot C_{vCO_2} \cdot \Delta T_2''_{CO_2} \end{cases} \Bigg| \text{ Luft, Kohlensäure.}$$

Voraussetzung ist Manometerdruckgleichgewicht und:

$$Q_1' = Q_2' \quad \text{und} \quad Q_1'' = Q_2''.$$

Bem. dazu: $\qquad n_2''_{CO_2} \neq n_1''_{\text{Luft}}.$

Aus (1) d) und b):

$$n_{1L} \cdot C_{vL} \cdot \Delta T_1''_L = n_2''_{CO_2} \cdot C_{vCO_2} \cdot \Delta T_2''_{CO_2},$$

$$C_{vCO_2} = \frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}} \cdot \frac{\Delta T_1''_L}{\Delta T_2''_{CO_2}} \cdot C_{vL} \Bigg| \quad \Delta T_1''_L = \frac{\Delta P_1''_L}{\beta_L} \quad \Delta T_2''_{CO_2} = \frac{\Delta P_2''_{CO_2}}{\beta_{CO_2}}$$

(β = Spannungskoeffizient).

Durch Einsetzen erhält man:

$$(2)\qquad C_{vCO_2} = \frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}} \cdot \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} \cdot \frac{\Delta P_1''_L}{\Delta P_2''_{CO_2}} \cdot C_{vL},$$

ferner aus:

$$(1\,\text{a—c})\qquad n_1'_L \cdot \Delta T_1'_L = n_2'_L \cdot \Delta T_2'_L.$$

Ersetzt man die Temperaturzunahmen durch Druckzunahmen und Spannungskoeffizienten, so erhält man:

$$n_1'_L = \frac{\Delta P_1'_L}{\beta_L} = n_2'_L \cdot \frac{\Delta P_2'_L}{\beta_L},$$

oder da $\Delta P_1'_L = \Delta P_1''_L$ und $\Delta P_2'_L = \Delta P_2''_{CO_2}$ (Kompensation am Manometer):

$$\left(\frac{\Delta P_1'_L}{\Delta P_2'_L}\right) = \frac{n_2'_L}{n_1'_L} = \frac{\Delta P_1''_L}{\Delta P_2''_{CO_2}}.$$

Einsetzen in (2):

$$C_v CO_2 = \frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}} \cdot \frac{n_2'_L}{n_1'_L} \cdot \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} \cdot C_{vL}. \tag{3a}$$

Da sich die Molzahlen der Meßflasche verhalten wie die Gasvolumina

$$\frac{n_2'_L}{n_1'_L} = \frac{V_2'}{V_1'}$$

(V bezeichnet Volumina der Meßflasche), ergibt sich:

$$C_v CO_2 = \left(\frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} \cdot \frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}}\right)\left(\frac{V_2'}{V_1'} \cdot C_{vL}\right). \tag{3b}$$

Wie man aus der Ableitung sieht, enthält die Gleichung (3b) die auf cal. und ^{0} C bezogene Molarwärme. Das Produkt

$$\frac{V_2'}{V_1'} \cdot C_{vL}$$

ist das Rohergebnis ($C_{v\,roh}$) der Messung. Die β- und n-Glieder enthalten die Korrektion, von der eingangs dieses Abschnitts die Rede war.

Anstatt dieser Formel (3b) kann man auch folgende zugrundelegen.

$$C_v CO_2 = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_L} \cdot \frac{D_L}{D_{CO_2}} \cdot C_{v\,roh}. \tag{4}$$

Die Formel (4) erhält man aus (3b), wenn man für $\frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}}$

$$\frac{V'' \cdot \frac{D_L}{M_L}}{V'' \cdot \frac{D_{CO_2}}{M_{CO_2}}} = \frac{M_{CO_2} \cdot D_L}{M_L \cdot D_{CO_2}}$$

setzt.

Das Volumen V'' der Gasflasche fällt ganz aus der Formel heraus, wie schon früher erwähnt. Die Spannungskoeffizienten und Dampfdichten könnte man allenfalls Tabellen entnehmen. Es stellte sich aber heraus, daß besonders die β-Angaben für unsere Zwecke vollkommen unbrauchbar waren. Zur wirk-

lichen Zahlenrechnung stützten wir uns deshalb auf eine in unserem Temperaturgebiet gute Zustandsgleichung (von D. Berthelot).

Rechnet man überschlagsmäßig, so wird das Rohergebnis vergrößert, da die Verhältnisse in Zahlen sich etwa wie folgt gestalten (nach 4):

$$\frac{0{,}00372}{0{,}00367} \cdot \frac{44}{44{,}8} \cdot C_{v\,\text{roh}}.$$

Der erste Faktor erhöht also $C_{v\,\text{roh}}$ um 1,2 Proz., der zweite um — 0,6 Proz., so daß eine Vergrößerung um etwa 0,6 Proz. bestehen bleibt (vgl. unter III. D. 4).

2. C_v-Mischungsregel in V-Proz. der Gaskomponenten.

In seiner Dissertation wies Hr. Kapp[1]) nach, daß c_p, was ja ohne weiteres einleuchtet, nicht nach der Mischungsregel behandelt werden kann. Daselbst erbrachte er den rechnerischen und experimentellen Nachweis, daß $\varkappa - 1$ sowohl als auch c_v lineare Funktionen des Gewichtsprozentgehalts der Gaskomponenten darstellen, also beide sich nach der Mischungsregel berechnen lassen. Für c_v wurde in der angegebenen Arbeit folgende Gleichung aufgestellt.

$$C_{v_g} = C_v' + \frac{m''}{m' + m''}(C_v'' - C_v'). \tag{5}$$

Dabei bedeutet:

$C_v g$ = spezifische Wärme des Gasgemischs,
$C_v'('')$ = spezifische Wärme der Gaskomponenten,
$\frac{m''}{m'+m''}$ = $\frac{\text{Grammzahl der einen Gaskomp. (= Gew.-\%-Zahl)}}{\text{Summe der Gramm beider Gaskomp. (= 100)}}$.

Da wir für unsere Zwecke keine Gewichts- bzw. Dichtebestimmungen machten, weil sie unverhältnismäßig viel Zeit in Anspruch genommen hätten, nahmen wir die Gasanalyse zu Hilfe, die sofort erlaubte, aus einer der Gasflasche entnommenen Probe die Volumenprozente Luft, die in dem zu untersuchenden Gas vorhanden waren, anzugeben.

---

1) Vgl. Kapp, Diss. Marburg 1907.

Es handelt sich also darum, aus der oben angegebenen Formel auf Molarwärmen und Volumenprozent umzurechnen, was mittels folgender Beziehungen geschieht.

$$\frac{m\,(g)}{v\,(l)} = \frac{M\,(\text{Molargewicht})}{O\,(\text{Molvolumen})}\,. \tag{6}$$

$$C_v = M \cdot c_v\,. \tag{7}$$

Wir halten uns im folgenden an den Gedankengang, wie er von Hrn. Richarz bzw. Hrn. Kapp durchgeführt wurde. Ganz allgemein gilt:

$$\begin{array}{ll} m'\,c_v'\,d\,T + m''\,c_v''\,d\,T = dQ \\ (m' + m'')\,d\,T \cdot c_{v_g} \quad\; = dQ \\ \hline (m' + m'') \cdot c_{v_g} \cdot d\,T \quad = m' \cdot c_v' \cdot d\,T + m'' \cdot c_v'' \cdot dT \end{array}$$

Nach (6) ist:

$$m = v \cdot \frac{M}{O}\,.$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$\left(\frac{v'}{O'} + \frac{v''}{O''}\right) \cdot C_{v_g} = \frac{v' \cdot M' \cdot c_v'}{O'} + \frac{v'' \cdot M'' \cdot c_v''}{O''}$$

$$= \frac{v' \cdot C_v'}{O'} + \frac{v'' \cdot C_v''}{O''}\,.$$

Wir wenden die Mischungsregel auf vorstehende $(C_v - V)$-Formel an, indem man voraussetzt, daß die Molvolumina unter allen Partialdrucken gleich V' bzw. V'' bleiben. Natürlich stimmt weder die Additivität von $\varkappa - 1$ noch die von C_v ganz genau, wenn reale Gase vorliegen, auch abgesehen von der Ungenauigkeit der Daltonschen Additivität der Partialdrucke. Zu C_{v_g} gehört ein Molvolumen, das irgendwie nach der Mischungsregel zwischen O' und O'' liegt: $(\overline{O'\,O''})$.

$$\frac{v'}{O'} + \frac{v''}{O''} = v' \cdot \frac{1}{O'} + v'' \cdot \frac{1}{O''} = (v' + v'')\,\frac{1}{\overline{O'\,O''}}\,.$$

Einsetzen ergibt:

$$\frac{v'}{O'} \cdot C_v' + \frac{v''}{O''}\,C_v'' = \frac{v' + v''}{\overline{O'\,O''}} \cdot C_{v_g}\,,$$

$$C_{v_g} = \frac{v'}{O'} \cdot C_v' \cdot \frac{\overline{O'\,O''}}{v' + v''} + \frac{v''}{O''} \cdot C_v'' \cdot \frac{\overline{O'\,O''}}{(v' + v'')}\,.$$

Setzt man:

$$\frac{v'}{\mathcal{V}} = \left(\frac{v'}{\mathcal{V}} + \frac{v''}{\mathcal{V}'}\right) - \frac{v''}{\mathcal{V}'},$$

so erhält man nach einigen Umformungen:

$$C_{v_g} = C_v' + \frac{v''}{v' + v''} \cdot \frac{\overline{\mathcal{V}\,\mathcal{V}'}}{\mathcal{V}''}(C_v'' - C_v') \tag{8}$$

oder in der zu vorliegendem Fall brauchbaren Form:

$$C_v'' = (C_{v_g} - C_v') \cdot \frac{\mathcal{V}''}{\overline{\mathcal{V}\,\mathcal{V}'}} \cdot \frac{100}{v''} + C_v'. \tag{9}$$

Um einen Überblick über die rechnerische Verwendung der Formel zu bekommen, wollen wir ein einfaches Zahlenbeispiel durchrechnen. Geht man z. B. von Luft, die man als praktisch ideal betrachtet (Index '), und von CO_2 als nicht idealem Gas aus, so gilt in obiger Bezeichnung nach Gl. (9): (für 273° C):

$$C_{v\,CO_2} = (C_{v_g} - C_{v\,\text{Luft}}) \frac{22{,}258}{22{,}\frac{412}{258}} \cdot \frac{100}{v''} + C_{v\,\text{Luft}}.$$

22,258 ist das Molvolumen der Kohlensäure bei 273,09° aus D nach Landolt-Börnstein-Roths Tabellen errechnet. Da wir im allgemeinen nicht mehr als 3 Proz. Luft ($v' = 3$ Proz.) in der eingefüllten Kohlensäure haben, so ergibt sich z. B. für $V' = 3$:

$$C_{v\,CO_2}\ 100\ \text{Proz.} = (C_{v_g} - 4{,}98) \cdot \frac{22{,}258}{22{,}2625} \cdot \frac{100}{97} + 4{,}98.$$

Ein Weglassen des Molvolumenquotienten würde also $C_v''_{CO_2}$ um 0,0004 cal./° vergrößern, man kann also ohne Bedenken diesen Faktor, der unter allen Umständen immer etwas kleiner als 1 bleibt, vernachlässigen. Dazu kommt noch, daß bei 273° + 18° C, wo die Versuche im allgemeinen gemacht wurden, dieser Zahlenfaktor $\frac{22{,}258}{22{,}2625}$ noch näher an 1 heranrückt, weil ja die Kohlensäure immer idealer wird. Für den Gesamtverlauf der Kurve (Fig. 8) spielt außerdem noch das Partialdruckgesetz eine Rolle. Wir hatten das in der Voraussetzung zu der Rechnung nicht in Betracht gezogen, aber tatsächlich wird auch aus dem letzten Grund z. B. bei $v_{CO_2} =$ 30 Proz. der Molvol.-Faktor = 1, weil sich Kohlensäure unter dem Partialdruck von etwa $^1/_3$ Atmosphäre (30 Vol.-Proz.)

praktisch ideal verhält, also dasselbe Molvolumen wie die ideale Luft hat. Die beigefügte Kurve veranschaulicht das hier ganz kurz Angedeutete.

Aus all diesen Gründen kann man praktisch folgende Formel anwenden:

$$C_{v\,CO_2} = (C_{v_g} - C_{v\,Luft}) \cdot \frac{100}{g''_{CO_2}} + C_{v\,Luft} \tag{10}$$

(ganz analog der von Richarz für G-Proz.).

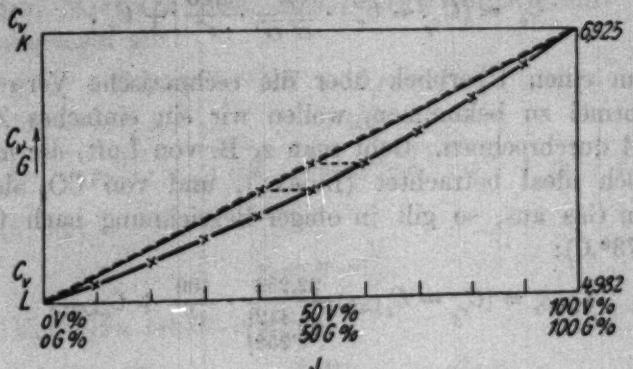


Fig. 8.

3. Reduktion von $C_v \to C_{v\infty}$.

Die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{(allg.)} \tag{11}$$

$$\begin{cases} C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \text{(allg.)} \\ C_{p_0} - C_{v_\infty} = R & \text{(f. ideales Gas)} \end{cases} \tag{12}$$

in Verbindung mit einer Zustandsgleichung erlauben $C_{v\infty}$, C_{p_0} und C_p aus C_v zu berechnen.

Als Zustandsgleichung wurde die Berthelotsche verwendet und zwar in folgender Form:

$$p\,v = RT\left[1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(1 - 6\left[\frac{T_c}{T}\right]^2\right)\right]. \tag{13}$$

Es bedeuten in dieser Gleichung p den Druck, v das spez. Volumen, R die Gaskonstante, T die Temperatur und die Indices c kritische Daten.

Durch Differentiation erhält man aus (13)

$$(14)\qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{27}{32}\cdot\frac{R}{p_c}\cdot\frac{T_c^2}{T^2},$$

$$(15)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} + \frac{27}{32}\cdot\frac{p^2}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^4}.$$

Um $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ bilden zu können, ersetzt man in dem Ausdruck für den ersten Differentialquotienten p durch v.

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V - \frac{9}{128}\cdot R\cdot\frac{T_c}{p_c} + \frac{27}{64}\cdot\frac{R}{p_c}\cdot\frac{T_c^2}{T^2}} \quad \text{aus (13).}$$

So erhält man nach einigen Umformungen

$$(16)\qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = -2\cdot\frac{27}{64}\cdot\frac{p^2}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^5} + 8\cdot\frac{27^2}{32^2}\cdot\frac{p^3}{p_c^2}\cdot\frac{T_c^6}{T^6}.$$

Setzen wir den Ausdruck für $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ in die Gleichung für $\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T$ ein, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T\cdot\left(-2\cdot\frac{27}{64}\cdot\frac{p^2}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^5} + 8\cdot\frac{27^2}{32^2}\cdot\frac{p^3}{p_c^2}\cdot\frac{T_c^6}{T^6}\right)$$

$$\int_{v=v}^{v=\infty} dC_v = T\int_v^\infty [-2\cdot f(p,T)]\,dv.$$

Da v Integrationsvariable ist, muß $f(p, T)$ auch in v ausgedrückt werden. Integration durch Substitution liefert schließlich:

$$(17)\qquad \begin{cases} C_{v_\infty} - C_v = -\frac{27}{32}\cdot R\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \frac{1}{R}\cdot\left(\frac{27}{32}\cdot R\cdot\frac{p}{p_c}\right. \\ \qquad\qquad \left.\cdot\left[\frac{T_c}{T}\right]^3\right)^2 \quad \text{(vgl. Fig. 6 } H\text{, S. 487).} \end{cases}$$

Der letzte Summand als Korrektion einer Korrektion ist z. B. für Kohlensäure zu vernachlässigen. Der Subtrahend ist etwa $|0{,}026|$ cal./° C, so daß $\frac{1}{2}\cdot 0{,}026^2 \approx 0{,}0003$ nicht in Frage kommt bei der Genauigkeit der Differentialmethode, die auf $\pm 0{,}003$ cal./° angegeben ist.

Setzt man noch in Gleichung (12) die Werte für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ein, so erhält man:

$$C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{R}{p} + \frac{27}{32} \cdot \frac{R}{p_c} \cdot \left[\frac{T_c}{T}\right]^3\right) \cdot \left(\frac{p}{T} + \frac{27}{32} \cdot \frac{p^3}{p_c} \cdot \frac{T_c^3}{T^4}\right).$$

$$C_p - C_v = R \cdot \left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]. \tag{18}$$

Aus Gleichung (12), (17) und (18) folgt:

$$C_p - C_{p_\infty} = 3 \cdot \frac{27}{32} \cdot R \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \tag{19}$$

$$(3\,[C_v - C_{v_\infty}] = C_p - C_{p_\infty}).$$

4. Zahlenmäßige Rechnung.

Für die praktische Rechnung ist es vorteilhaft, die beiden Korrektionen an $C_{v\,\text{roh}}$ in einer Formel zu vereinigen. Zu diesem Zweck müssen zuerst die Molzahlen aus der Berthelotgleichung abgeleitet werden, um sie in die Gleichung einsetzen zu können. Es gelten folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_L \cdot V'' &= n_1''_L \cdot R \cdot T_L \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdots\right)_L \\ p_{CO_2} \cdot V'' &= n_2''_{CO_2} \cdot R \cdot T_{CO_2} \left(1 + \frac{9}{128} \cdots\right)_{CO_2} \end{aligned}\right\} \text{durch Division:}$$

$$\frac{n_1''_L}{n_2''_{CO_2}} = \frac{p_L}{p_{CO_2}} \cdot \frac{T_{CO_2}}{T_L} \left(\frac{1 + \frac{9}{128} \cdots}{1 + \frac{9}{128} \cdots}\right)_{CO_2}^{L}.$$

Ferner:

$$\frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} = \frac{\frac{p_{CO_2}}{T_{CO_2}} \cdot \left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]_{CO_2}}{\frac{p_L}{T_L} \cdot \left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]_L}.$$

Setzt man die erhaltenen Quotienten in die Gleichung

$$C_{v\,CO_2} = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_L} \cdot \frac{n_L}{n_{CO_2}} \cdot C_{v\,(\text{roh})}$$

ein, so erhält man:

$$(20)\quad \left\{ \begin{array}{l} C_{v\,CO_2} = C_{v\,(roh)} \\ \cdot \dfrac{\left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]_{CO_2} \cdot \left[1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \frac{T_c}{T} - \frac{27}{64} \cdots\right]_{CO_2}}{\left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]_L \cdot \left[1 + \frac{9}{128} \cdots - \frac{27}{64} \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right]_L} \cdot \end{array} \right.$$

Da

$$C_{v\infty} = C_v - \frac{27}{32} \cdot R \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \frac{T_c^3}{T^3}$$

ist, ergibt sich

$$(21)\quad \left\{ \begin{array}{l} C_{v\infty} = C_{v\,(roh)} \cdot \dfrac{\left(1 + \frac{27}{32} \cdots\right)_{CO_2} \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdots - \frac{27}{64} \cdots\right)_{CO_2}}{\left(1 + \frac{27}{32} \cdots\right)_L \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdots - \frac{27}{64} \cdots\right)_L} \\ \qquad - \dfrac{27 \cdot p \cdot T_c^3}{32 \cdot p_c \cdot T^3} \cdot R. \end{array} \right.$$

Wir wollen hier an Hand eines praktisch durchgeführten Beispiels mit Hilfe der Kohlensäure- und Luftdaten zeigen, wie sich die Zahlenverhältnisse gestalten bzw. welchen Einfluß die einzelnen Faktoren ausüben.

Es ist:

$p_L = p_{CO_2} = 1$ Atm., $\quad R = 1{,}987$ cal./° C $= 0{,}08207$ L. Atm.

$p_{cCO_2} = 73$ Atm., $\quad p_{cL} = 40$ Atm.

$T_{cCO_2} = 304°$ C, $\quad T_{cL} = 132°$ C.

$T_L = T_{CO_2} = 291°$ C, $\quad C_{v\,roh} = 6{,}886$ cal./° C

(18° C 100prozentige CO_2).

Setzt man diese Zahlen in Gleichung (21) ein:

$$C_{v\infty} = 6{,}886\,\frac{1{,}0132 \cdot 0{,}9944}{1{,}002 \cdot 0{,}9998} - 0{,}026 \text{ (ohne jede Vernachlässigung)},$$

$$= 6{,}899 \text{ cal./° C.}$$

Betrachtet man Luft als vollkommen ideal, d. h. den Nenner des Bruchs als 1, so bedeutet das eine Vergrößerung von $C_{v\infty}$ von 6,899 auf 6,912. Die Differenz $6{,}912 - 6{,}899 = 0{,}013$ entspräche aber schon einer Verdoppelung der Gesamtkorrektion von $(6{,}899 - 6{,}886)$. Bei den guten Diensten, die die Berthelotsche Zustandsgleichung schon anderweitig (Guye,

Eucken u. a. m.) geleistet hat, darf man sie wohl ohne Bedenken anwenden; die Gesamtkorrektion 0,013 muß auf mindestens 0,003 genau sein, d. h. auf $\pm$ 20 *Proz. etwa.* Normale Schwankungen des Barometerstands während einer Meßreihe sind einflußlos auf die Rechnung bzw. fallen unter die Genauigkeit. Man kann in praxi immer mit 1 Atm. für p rechnen, da die größten Schwankungen während einer Meßreihe zu höchstens 10 mm Hg gefunden wurden. Eine weitere Umformung der Gleichung (20) hätte keinen Zweck, da an Rechenarbeit nichts gespart wäre.

Aus dem zahlenmäßigen Beispiel ergibt sich: die mit der Differentialmethode mittels Manometer vorgenommene Messung der Molarwärme der Kohlensäure bedingt eine Verminderung der wirklichen um 0,039 cal./° C, d. h., hätten wir eine kalorimetrische thermometrische Bestimmung mit einer mit derselben Ungenauigkeit behafteten Methode ausgeführt, so hätten wir 6,886 + 0,039 = 6,925 cal./° gefunden. Die Reduktion auf idealen Gaszustand hat eine Abnahme der 6,925 cal./° um 0,026 cal./° zur Folge. Berücksichtigt man noch, daß $\varkappa = C_p/C_v$ und $\varkappa_0 = C_{p0}/C_{v0}$, so erhält man folgende Zusammenstellung der Resultate (alles berechnet aus $C_{v\,\mathrm{roh}}$ 100Proz. = 6,886 cal./° C):

$$C_v = 6{,}925 \text{ cal./°}$$
$$C_{v_\infty} = 6{,}899 \text{ „} \qquad T = 291°$$
$$C_{p0} = 8{,}886 \text{ „}$$
$$C_p = 8{,}964 \text{ „}$$
$$\varkappa_0 = 1{,}2877$$
$$\varkappa = 1{,}2942.$$

Für jedes andere Gas ist die Rechnung entsprechend durchzuführen.

E. Genauigkeitsbetrachtung.

Durch Versuche (vgl. d.) wurde festgestellt, daß die Weberzahl des primären Stroms — wenn er nicht zu stark ist —, die Temperaturen u. dergl., solange sie konstant gehalten werden, keinen Einfluß auf das Resultat haben können. (Zur absoluten Genauigkeit: vgl. Diskussion). Wie man aus den Gleichungen (1) bis (4) ersieht, hängt die Genauigkeit des Rohergebnisses

$C_{v\,\text{roh}}$ 100 Proz. nur von dem Volumenverhältnis der Vergleichsflasche ab. Zur Bestimmung dieses Volumens ist vor allem eine genaue Eichung der Flasche nötig. Die Ablesung der Ölmengen wird am Differentialmanometer mit Hilfe der Lupe auf $\pm$ 12,5 cm³ Öl genau ermöglicht. Das Mikroskop erlaubt eine Ausschlagsänderung durch etwa 10 cm³ Öl mit Leichtigkeit festzustellen. Im Mittel sollte also mit Lupenbeobachtung eine Genauigkeit von $\pm$ 12,5 cm³ Öl, mit Mikroskop eine solche von etwa $\pm \frac{12{,}5}{2}$ cm³ Öl erreichbar sein, wenn nicht noch andere Einflüsse auf die theoretisch zu erwartende Genauigkeit vorhanden wären. Anfangs erfordert die Volumenverhältnisbestimmung mit Hilfe des Nullausschlags ziemliche Übung. Durch Blockieren usw. kann man sich diese Tätigkeit wesentlich erleichtern.

Rein theoretisch wäre also für $C_{v\,\text{roh}}$ folgende Genauigkeit zu erwarten (z. B. für CO_2):

$$C_{v\,\text{roh}} = \frac{V_2 \pm 12{,}5\ \text{cm}^3}{V_1 \pm 12{,}5\ \text{cm}^3}\, C_{v\,\text{Luft}}.$$

In Zahlen ausgedrückt gestaltet sich die Rechnung etwa folgendermaßen:

$$C_{v\,\text{roh}\,CO_2} = \frac{33000 \pm 12{,}5}{23000 \pm 12{,}5}\, 4{,}982.$$

Diese Ungenauigkeit der Volumenbestimmung würde zur Folge haben, daß der Wert von $C_{v\,\text{roh}}$ in der dritten Dezimale Schwankungen von $\pm$ 3 Einheiten im extremsten Fall unterworfen ist. Wenn bei der Mittelwertbestimmung aus einer Reihe von Versuchsergebnissen, die unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen gemacht wurden, die Werte im äußersten Fall um etwa 0,006 auseinanderfallen, so ist das als Beweis zu betrachten, daß die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit von C_v von nichts anderem abhängt als von dem Volumenverhältnis. Dieser Beweis kann als erbracht gelten.

Für die Umrechnung von $C_{v\,\text{roh}}$, C_v, $C_{v\,\infty}$ spielt natürlich die Genauigkeit der verwendeten Zustandsgleichung eine Rolle.[1]) Zum allerwenigsten muß eine Zustandsgleichung

1) Die Wohlsche Zustandsgleichung liefert für $C_v - C_{v\,\infty} = 0{,}0263$. Nernst, Theor. Ch. 18. Aufl. S. 259 oben.

gewählt werden, die bei $C_v \cong 7$ mindestens eine Genauigkeit von $\pm 0{,}003$ gewährleistet. Wenn die Korrektion von $C_{v\,\text{roh}\,CO_2}$ zu C_v 0,039 cal. beträgt, so muß sie auf mindestens ± 8 Proz. genau sein. Eine Durchrechnung mit Drucken und Temperaturen mit normalen Schwankungen berechtigt zur Annahme, daß diese Prozentzahl unterschritten wird. Die Korrektion $C_v - C_{v_\infty}$, die nur 0,026 beträgt, ist, was Genauigkeit anlangt, relativ einfach zu betrachten. Es wäre jedoch wünschenswert, daß das Studium der Zustandsgleichung noch eine genauere lieferte, da hier an die Berthelotgleichung Anforderungen gestellt werden, die sie nur knapp befriedigen kann. C_v selbst wird also wohl etwas größeren Schwankungen unterworfen sein als $C_{v\,\text{roh}}$, was von der Ungenauigkeit des Molzahl-Spannungskoeffizient-Faktors herrührt.

Für Wasserstoff fällt die Korrektion in dem Sinn aus, daß praktisch $C_{v\,H_2} = C_{v\,H_2\,\text{roh}}$ ist.

F. Tabellen.

Es können nur einige wenige Tabellen angeführt werden, da es keinen Zweck hätte, immer dasselbe zu wiederholen. Die allgemeinen Tabellen sollen als Typus gelten.

Tabelle I.

8. 2. 21.

Zeit	Auss.	Andere Variable	Bemerkungen
10^{11}	$\pm 0/-1{,}8$	konstant	Man.-Neigungswinkel 2° 40′
10^{25}	$\pm 0/-1{,}8$	—	Normale Ausschläge mit Xylol
10^{33}	$\pm 0/-1{,}8$	—	$\pm 0{,}05/-1{,}8$
10^{40}	$\pm 0/-1{,}8$	—	Beobachtung mit Lupe
10^{47}	$\pm 0/-1{,}8$	—	
10^{55}	$\pm 0/-2{,}2$	—	
11^{13}	$\pm 0/-2{,}5$	—	
11^{20}	$+0/-2{,}7$ (−)	—	Ausschlag wird anomal $1/-2{,}7/-3{,}2/-3{,}5$
11^{27}	$+0/-3{,}2$ ((−))	—	und der Nullausschlag wird immer positiver
11^{48}	$+0/-3{,}5$ (((−)))	—	(+ 0, + 0, + 0) (−) ((−)) (((−)))

Die Messung 11^{48} konnte durch etwa 50 cm³ Öl auf $\pm 0/-3{,}5$ gebracht werden.

Tabelle II. Transformatortemperatur. 2. 6. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgiT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm³Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
9^{02}	75/75	± 0,7/− 2,2	20,5°	20,0°	20,0°	20,0°	7	16,20	12,005 − 0,105	100	43,82 45,40	Jede Beobachtung
9^{27}	—	± 0,6/− 2,2	—	—	21,2	—	—	—	12,005 − 0,080	—	—	2−3 x
9^{43}	—	± 0,7/− 2,5	—	—	22,5	—	—	—	12,005 − 0,050	—	—	Man. Neigg. 3° 40′
10^{08}	—	± 0,8/− 3	22,0	20,0	24,8	20,0	—	—	12,005 − 0,015	—	43,82 45,37	Als Man.-Flüssigkeit $C_6H_5COOC_2(H_5)$ [1]
10^{20}	—	± 0,8/− 4	23,0	—	26,0	—	—	—	12,005 − 0	—	— 45,36	
10^{50}	—	± 0,8/− 4	—	—	23,2	—	—	—	12,005 −40	—	—	Mikroskop [1]

Das /−2,2 bis /−4 dürfte fast ganz von der Z.T.-Steigerung herrühren.

Tabelle III. Webervariation. 2. 6. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgiT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm³Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
2^{45}	75/75	+ 0,7/− 2,5 − 0,7/	20,5	20,0	23,2	20,0	7	16,20	12,005 −0,050	100	43,82 45,39	
2^{55}	—	+ 0,6/− 2,5 − 0,6/	—	—	—	—	8	—	12,005 −0,330	—	—	
3^{15}	—	+ 0,7/− 3 − 0,7/	—	—	—	—	8,8	—	12,005 −0,375	—	—	In Wirklichkeit alle 5 Minuten eine Messung $\overline{Wb.}$:
4^{00}	—	+ 0,7/− 3 − 0,7/	—	—	—	—	6	—	12,005 +0,060	—	—	
4^{15}	—	+ 0,5/− 1,5 − 0,5/	—	—	—	—	3	—	12,005 +0,200	—	—	
4^{20}	—	+ 0,7/− 3 − 0,7/	—	—	—	—	7	—	12,005 −0,045	—	—	

1) Seit 1. 3. 21 immer benutzt.

Tabelle IVa.

Unbrauchbare CO_2-Messung. 8. 6. 21 – 9. 6. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm^3Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
2^{34}	75/75	± 0,8/– 4	21,5	20,0	23,3	20,1	7	16,17	12,005 – 0,050	100	43,30 44,90	So noch 12 Einzel-versuche
2^{39}	–	± 0,8/– 4	–	–	–	–	–	–	12,005 – 0,055	–	–	
2^{43}	–	± 0,8/– 4	–	–	23,1	–	–	–	12,005 – 0,055	100	–	
11^{48}	–	+ 3,0/– 1,5 – 2,8/+ 1,0	21,0	–	–	–	–	–	12,005 – 9,559	0,65	–	9. 6. 21
11^{57}	–	+ 3,0/– 1,5 – 2,8/+ 1,0	–	–	–	–	–	–	12,005 – 9,575	0,65	–	b = 748 mm Hg
12^{05}	–	+ 3,0/– 1,5 – 2,8/+ 1,0	–	–	–	–	–	–	12,005 – 9,595	0,65	–	
5^{20}	–	+ 0,8/– 4	–	–	–	–	–	–	12,005 – 0,275	100	–	
5^{25}	–	± 0,8/– 4	–	–	–	–	–	–	12,005 – 0,265	–	–	Dazu noch etliche 20 Einzelversuche.
5^{30}	–	± 0,8/– 4	–	–	–	–	–	–	12,005 – 0,265	–	–	

Beim CO_2-Einfüllen zu schnelles Einströmen der $CO_2 \cdot 2^{43}/CO_2$ ergibt etwa 6,99 cal./° für C_{vroh} 100 Proz. und $5^{25}/CO_2$ etwa 6,96 cal./° C für C_{vroh} 100 Proz.

Zudem sieht man, daß bei den CO_2-Messungen von einer zur folgenden immer mehr Öl ausgefüllt werden muß, d. h. V. in der Meßflasche ist inkonstant.

Tabelle IVb.

Gute CO_2-Messung. 26. 1. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgiT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm³Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
3^{40}	75/75	± 0,/− 2,2	18,0	18,0	18,0	18,0	7	16,22	$12{,}000_{15}{}^{0}$	100	43,80	
									+ 0			
3^{50}	—	−0,03 −2,2	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	mit Lupe abgelesen
		+ 0,15							− 0,025			
3^{58}	—	−0,15/−2,2	—	—	—	—	—	—	12,000	—	—	
		+ 0,0/							+ 0,025			
4^{05}	—	+ 0,0/−2,3	—	—	—	—	—	—	12,000	—	—	
									± 0			
5^{02}	—	−0,4/−0,4	—	—	—	—	—	—	$12{,}000_{15}{}^{0}$	—	—	vgl. Ausschlagskurve
		+ 0,4/+ 1,2							$-9{,}050_{18}{}^{0}$			
5^{11}	—	−0,40/+ 0,3	—	—	—	—	—	—	$12{,}030_{18}{}^{0}$	—	—	CO_2! wegen $\frac{-0,4}{+1,2}$ u. $\frac{+0,3}{+1,5}$!
		+ 0,0/+ 1,5							$-9{,}050_{18}{}^{0}$			
5^{20}	—	−0,4/+ 0,25	—	—	—	—	—	—	$12{,}030_{18}{}^{0}$	0	—	
		+ 0,35/+ 1,3							$-9{,}025_{18}{}^{0}$			
5^{29}	—	−0,4/+ 0,25	—	—	—	—	—	—	12,030	0	—	beste Beob. u. Mittel
		+ 0,4/+ 1,3							$-9{,}050_{18}{}^{0}$			
2^{25}	—	±0,0/−1,9	17,5	—	—	—	—	—	12,030	100	—	
									± 0			
2^{32}	—	±0,0/−2,0	—	—	—	—	—	—	12,030	100	—	b = 751 mm
									± 0			
2^{40}	—	−0,02/−2,0	—	—	—	—	—	—	12,030	—	—	
		+ 0,08/							− 0,25			
2^{46}	—	−0,08/−2,2	18,0	—	—	—	—	—	12,030	—	—	
		+ 0,03/							+ 0,025			

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden Messungen oft über eine ganze Woche ausgedehnt mit allen möglichen Variationen.

Tabelle IVc.

Sehr gute CO_2-Messung. 29./30. 6. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgiT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm^3Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
10^{20}	75/75	$\pm$ 0,9/ — 2,5	19,5°	20,0°	22,0°	20,0°	7	17,06	$12{,}005_{20}$°	100	45,11	
									— 0,050		46,59	
10^{25}	—	$\pm$ 0,9/ — 2,5	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	
									— 0,050			
10^{30}	—	+ 0,8/ — 2,5	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	
		— 1,2/							— 0,075			
10^{35}	75/75	+ 1,0/ — 2,5	19,0	20,0	21,8	20,0	7	—	12,005	—	45,11	
		— 1,0/							— 0,050			
4^{13}	—	+ 3,8/ — 1,2	19,5	—	22,0	20,0	—	—	12,005	3,15	—	
		— 3,8/ + 1,5							— 9,020			
4^{45}	—	+ 3,2/ — 1,2	—	—	—	—	—	—	12,005	3,15	—	
		— 3,2/ + 1,5							— 9,010			
12^{35}	—	$\pm$ 0,9/ — 2,5	—	—	—	—	—	—	12,005	100	—	
									— 0,060			
12^{40}	—	$\pm$ 0,9/ — 2,5	—	—	—	—	—	—	12,005	100	—	
									— 0,060			

Bei dieser Messung wurden kleine Schwankungen der B.T. und Tr.T. an den Ölmengen korrigiert.

Tabelle V.

H_2-Messungsreihe. 11./12./13. 7. 21.

Zeit	Man.	Auss.	Z.T.	HgiT.	Tr.T.	B.T.	Wb.	cm^3Hg	Liter Öl	Proz.	Bg.	Bemerkungen
6^{23}	75/75	+ 0,8/+ 19	21,0°	21,0°	21,5°	20,2°	3	14,00	12,005	100	39,95	Alles in Skt.
		− 0,9/							− 1,675		41,87	angegeben
6^{30}	—	+ 0,9/+ 15	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	
		− 0,9/							− 1,675			
6^{35}	—	+ 0,9/+ 21	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	
		− 0,8/							− 1,675			
5^{43}	—	− 5/+ 16	—	—	—	—	—	—	12,005	3	—	Man.-Neigg.:
		+ 4/5/							− 1,000			3° 40′
5^{55}	—	− 5/+ 16	—	—	—	—	—	—	12,005	3	—	
		+ 5/							− 0,925			
10^{00}	—	− 5/+ 17	—	—	—	—	—	—	12,005	3	—	
		+ 5/7/							− 0,850			
11^{04}	—	− 5,5/+ 17	—	—	—	—	—	—	12,005	3	41,87	
		+ 5/6/							− 0,925			
5^{34}	—	+ 1/+ 27	—	—	—	—	—	—	12,005	100	—	
		− 1/							− 1,675			
5^{54}	—	+ 1/+ 27	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	
		− 1/							− 1,675			
6^{04}	—	+ 1/	—	—	—	—	—	—	12,005	—	—	Gang n. (−)
		− 1,2/+ 25							− 1,675			

Die Ergebnisse für H_2 werden wegen der Mittelbildung $-5/+5$ bzw. $-5{,}5/+6{,}5$ viel ungenauer als die CO_2-Messungen (vgl. S. 517).

Auf diese Weise wurden für CO_2 und H_2 folgende Resultate gefunden:

Tabelle Va. CO_2-Resultate (mit Tensionen).

Nr	Zeit	B.T.	Wb.	Proz.	$\frac{V x}{V y} \cdot 4{,}982$	$C_{v\,\mathrm{roh}}$	C_v	$C_{v\infty}$	C_{p_0}	C_p	$\varkappa$	$\varkappa_0$
1	1. 10. 20	18°	7	1,8	6,836	6,861						
2	—	—	—	0,15	6,853	6,856	} Diese Werte wurden nicht auf C_v usw. umgerechnet, da in sie noch $C_{v\,H_2O}$-Dampf und der Partialdruck der Tension eingeht. ± 0,003 (Maximalabweichung)					
3	—	—	—	3,9	6,784	6,857						
4	3. 12. 20	—	—	3,0	6,805	6,862						
5	—	—	—	2,3	6,813	6,856						
6	—	—	—	3,0	6,805	6,862						
						6,859 ± 0,003						

Tabelle Vb. CO_2Resultate (Tensionen ausgeschaltet).

7	7. 1. 21	15°	7	0,95	6,857	6,875	6,916	6,889	8,876	8,957	1,2951	1,2884
8	bis	18°	—	1,5	6,856	6,884						
9		—	—	0	6,884	6,884		$R = 1{,}987$ cal./°				
10		—	—	1	6,863	6,882!						
11		—	—	0,9	6,869	6,886						
12		—	9	0,9	6,871	6,888						
13[2])		—	6,2	0,9	6,870	6,887	6,925	6,899	8,886	8,964	1,2948	1,2880[1])
14[2])		—	7	3,8	6,816	6,888						
15		18°	7	0,1	6,885	6,887						
16		—	7	0,5	6,876	6,885						
17		—	9	0,1	6,888	6,889						
18		—	7	0,15	6,881	6,883						
19		—	7	0,3	6,883	6,888						
20		—	8	0,3	6,882	6,887						
21	23. 6. 21	—	7	2,05	6,848	6,886						
						6,8863 ± 0,003 (Max. Abweichung)						

1) Gerade in der Mitte zwischen den theo⁻. Werten (v. Boltzmann u. Maxwell).
2) Mit $C_2H_4(CH_3)_2$, $C_{10}H_7Br$, $C_2H_5COOC_2H_5$ gemessen.

Tabelle Vb (Fortsetzung).

Nr.	Zeit	B.T.	Wb.	Proz.	$\frac{Vx}{Vy} \cdot 4{,}982$	$C_{v\,\text{roh}}$	C_v	C_{v_∞}	C_{p_0}	C_p	$\varkappa$	$\varkappa_0$
22	15. 2. 21	20°	7	0,5	6,886	6,894	—	—	—	—	—	—
23		—	7	1,15	6,872	6,894	—	—	—	—	—	—
24	bis	—	7	0,2	6,892	6,895	6,932	6,906	8,893	8,971	1,2942	1,2877
25		—	7	1,15	6,871	6,893	—	—	—	—	—	—
26	29. 6. 21	—	7	3,15	6,836	6,895	—	—	—	—	—	—

$6{,}894_2 \pm 0{,}001$ (Max. Fehler)

Tabelle VI.

H_2-Resultate (ohne Tension).

	Zeit	B.T.	Wb.	Proz.	$\frac{Vy}{Vx} \cdot 4{,}982$	$C_{v\,\text{roh}}$	C_v	C_{v_∞}	C_{p_0}	C_p	$\varkappa$	$\varkappa_0$
	12. 7. 21	22°	3	6,5	4,849	4,84	—	—	—	—	—	—
		20°	3	3	4,835	4,83	—	—	—	—	—	—
	bis	22°	3	9	4,831	4,82	—	—	—	—	—	—
		22°	3	12	4,859	4,84	4,83	4,83	6,82	6,82	1,412	1,412
	26. 7. 21	22°	3	6	4,838	4,83	—	—	—	—	—	—

$4{,}83 \pm 0{,}01$ (Max. Fehler).

Tabelle VII.

Resultate nach anderen Methoden.

Temperatur	Druck	C_v	Autor	Gemessen
		a) CO_2 [1]		
15° C	1 Atm.	6,60	Beckmann	×
15°	1 „	6,54	Fürstenau	×
15°	1 „	6,56	Thibaut	×
Z.T.	1 „	6,61	Maneuvrier	×
„	$^3/_4$u.1Atm.	6,79	Jamin und Richard	×
„	1 Atm.	6,56	Masson	×
„	1 „	6,57	Lummer-Pringsheim	×
20° [2])	1 „	6,86	Scheel Heuse	C_p
20°	1 „	6,56	Capstick	×
20°	1 „	6,62	Le Chatelier	C_v
20°	1 „	6,75	Kundt	×
20°	1 „	6,44	Regnault	C_p
20°	1 „	6,61	Röntgen	×
20°	1 „	6,85	Swann	C_p
20°	1 „	6,56	Wüllner	×
20°	1 „	6,97	Berneis	C_p
		b) H_2		
0°	1(0)Atm.	4,84	Eucken	C_v
16°	1(0) „	4,87	Scheel-Heuse	C_p
Z.T.	1(0) „	4,87	Lummer-Pringsheim	×
20—100°	1(0) „	4,91	Escher	×

Als Zahlen, die für den Vergleich in Betracht kommen, gelten die von Scheel-Heuse, Swann und Berneis, dazu noch die von Eucken und Lummer-Pringsheim für H_2. Unsere CO_2-Werte liegen etwa 1 Proz. unter den Ergebnissen von Berneis und über denen von Scheel-Heuse (vgl. Diskussion). Die H_2-Werte liegen etwas tiefer als die in der Tabelle VIIb angeführten. Die Angabe von Escher kommt zur Beurteilung nicht in Frage.

G. Diskussion der Ergebnisse und weiterer Aufgaben.

Vergleicht man die Resultate unserer Messungen mit jenen früherer Methoden, so liegen die von uns gefundenen Werte ganz nahe bei den seither bekannten. Die Diskrepanz, die z. B. zwischen den Scheel-Heuseschen Zahlen und den

1) Diese Zahlen wurden mit $R = 1{,}99$ cal./° C umgerechnet. $C_p - C_{p\infty} = 0{,}08$ cal./° C, $C_v - C_{v\infty} = 0{,}03$.

2) Direkt vergleichbar mit unseren Zahlen; wird umgerechnet mit 0,2389.

unsrigen besteht, beruht wohl im Fall der Kohlensäure zum größten Teil darauf, daß die vorgenannten Herren gewöhnliche Bombenkohlensäure verwendeten, die aber fast immer etwa 2—3 Proz. Luft enthält. Dazu kommt noch, daß wir mit einem etwas größeren Umrechnungsfaktor (Tab. VIIa) für Wattsek. in cal. und mit einem größeren Molargewicht für Luft gerechnet haben. Solange man nicht genau über den Prozentgehalt der Scheel-Heuseschen Bombenkohlensäure orientiert ist, kann man sagen, daß die Differentialmethode einen um einige Hundertstel cal. (schätzungsweise 0,08 cal.) größeren Wert für 100prozentige Kohlensäure liefert. Die große innere Übereinstimmung auf etwa $\pm$ 0,4 Promille beweist zunächst nur die große Reproduzierbarkeit, nicht aber die Richtigkeit des Absolutwerts der Ergebnisse. Bei den Wasserstoffmessungen zeigt sich, daß der Wert wohl in die richtige Größenordnung fällt, aber bedeutend ungenauer ist, als der Kohlensäurewert, und etwas kleiner als der Wasserstoffwert von Eucken und von Scheel-Heuse. Dazu ist folgendes zu bemerken: die Genauigkeit der Wasserstoffmessung beträgt nur $\pm$ 0,2 Proz. Das liegt einzig nur daran, daß der Wasserstoff wegen seiner geringen inneren Reibung schnell an dem Flaschenboden anlangt. Darum ist der Ausschlag nur durch eine gewisse Mittelwertbildung zu bestimmen. Daß wir trotzdem Wasserstoffversuche unternahmen, liegt an dem früher angegebenen Grund. Wir verweisen hier auf die auf S. 485 und 487 befindlichen Kurven: Fig. 5 *E* stellt das Bild einer normalen Kohlensäureausschlagskurve dar, Fig. 6 *F* das eines Wasserstoffausschlags mit seinen Mängeln bei der jetzigen Dimensionierung der Gasflasche und Fig. 6 *G* das eines erdachten Wasserstoffausschlags, wie er nach Vergrößerung der Höhe der Flasche entstehen müßte. Die Vergrößerung der Flasche ist nicht nur wegen der Wasserstoffmessung nötig, sondern bietet noch weitere Vorteile. Man kann dadurch den Weg der Gaswolke beliebig verlängern und aus systematischen Versuchen allenfalls zu einer Extrapolation auf ∞ langen Wolkenweg gelangen (man vgl. dazu unter absoluter Meßtemperatur). Die hier veröffentlichten Werte sind ohne jede Korrektion gewonnen. Doch ist aus den bisherigen Versuchen mit Webervariationen zu entnehmen, daß eine Extrapolation nur eine sehr kleine Veränderung an unseren Werten bedingt. Jeden-

falls macht, wie aus den Tabellen hervorgeht, eine Vergrößerung der Energiezufuhr in nicht zu weit gesteckten Grenzen fast nichts aus. Doch steht fest, daß die Ergebnisse der Messung mit größerer Energiezufuhr, also größerer Primärstromstärke immerhin etwas hoch sind, wenn dieser Überschuß auch unter die Fehlergrenze der Zahlen anderer Forscher fällt. Eine systematische Untersuchung über Stromstärkevariation ist schon im Gang. Da unsere Kohlensäurewerte meist bei etwa 7 Wb. gefunden wurden, so würde eine wesentliche Verkleinerung der Weberzahl wohl noch etwas kleinere Werte für $C_{v\,CO_2}$ liefern. Hier liegt also die Möglichkeit vor, wie schon früher angedeutet, durch systematische Variation der Stromstärke des Primärstroms zu einer sicheren Extrapolation auf Energiezufuhr Null für die Molarwärme zu gelangen.

Neben dieser Extrapolation, die deshalb zweckmäßig ist, weil die Temperatur des Wölkchens etwas höher sein muß als die B.T. (III. B. 2.) — und dazu nicht exakt bekannt ist, könnten noch Korrektionen nötig werden durch

Wärmeableitung an den Glaswänden,

Wärmestrahlung und

Wärmerückstand im Platinheizkörper bzw. den Zuleitungsdrähten.

Soweit man rechnen kann — das Zahlenrechnen hat hier ja nur sehr bedingte Gültigkeit — ergeben sich kleine Korrektionen an den hier angegebenen C_v-Werten, die fast oder ganz noch in die Fehler fallen dürften. Daß die Differenz zwischen unserem gemessenen Mittel der Molarwärme und dem absoluten Wert von C_v, wie sie von vornherein ohne weiteres erreicht wurde, voraussichtlich sehr klein ist, das ist hauptsächlich eine Folge der Relativmessung (vgl. III. B). Früher und oben erwähnte Einflüsse wirken in der Richtung, daß unsere C_v-Werte für Kohlensäure wahrscheinlich noch etwas zu hoch ausfielen (nach einer ganz unmaßgeblichen Schätzung $^1/_4$ Proz.). Die C_v-H_2-Werte sind aus demselben Grund vielleicht etwas zu niedrig, doch kann man die Kohlensäure- und Wasserstoffwerte nicht ohne weiteres in dieser Beziehung miteinander vergleichen. Extrapolation auf Heizung Null wird diese beiden geringen Unsicherheiten noch völlig beheben.

Es zeigt sich auch hier wieder, daß nur *rein experimentell* entschieden werden kann und muß, wie groß diese Einflüsse

sind. Für die Verbesserungsmöglichkeit unserer C_v-Werte spielt zweifellos die Definiertheit der Temperatur die Hauptrolle, während die drei auf Wärmeverlust beruhenden Einflüsse, besonders wenn man die Relativmethode in Betracht zieht, für die absolute Angabe des C_v-Werts und seiner zugehörigen Temperatur fast unwesentlich sein dürften. Man hat es, wie schon mehrfach angedeutet, durch Verkleinerung der Stromenergie in der Hand, alle diese Einflüsse auf einmal auf ein Minimum zu beschränken. Wir fassen hier nochmals kurz zusammen, welche leitenden Gesichtspunkte sich für die Vervollkommnung der Methode in der Zukunft ergeben:

Vergrößerung der Flaschen (H_2!) und Volumenvariation, Extrapolation auf unendlich langen Wolkenweg; Extrapolation auf Stromzufuhr Null, d. h. Korrektion auf wahre absolute spezifische Wärme; Ausarbeitung der Relativmethode für Edelgase ($C_v = {}^3/_2 R$) und als wichtigstes: Temperaturabhängigkeit der Molarwärme. Diese Aufgaben sind größtenteils schon in Arbeit.

III. Zusammenfassung.

1. Der Apparat zu einer Messung von C_v wurde durch eine Reihe von Anordnungen, wie den Vorschaltwiderstand, die Widerstandskontrolle, die exakte Zuführung des Sekundärstroms, die Manometerfüllung, die Ablesevorrichtung u. a. m. so verbessert, daß eine innere Übereinstimmung der Resultate auf etwa $\pm$ 0,4 Promille erzielt werden konnte. Wenn auch die Wasserstoffmessungen diese großen Genauigkeiten nicht erreichten, so lag das einzig und allein daran, daß die Gasflasche schätzungsweise etwa 20 cm zu nieder war.

2. Neben einer großen Anzahl roher Versuche und systematischer Einzeluntersuchungen wurde die wahre Molarwärme bei konstantem Volumen für chemisch reine Kohlensäure unter Atmosphärendruck bestimmt

bei $15^0 + t$ zu 6,916 cal./° C — nur 1 Versuch
„ $18^0 + t$ „ 6,925 „
„ $20^0 + t$ „ 6,932 „

Darin ist $+t$ für alle drei Angaben gleich und liegt zwischen 0 und etwa 4°. Versuche, die mit feuchter Luft und feuchter

Kohlensäure gemacht, aber mit 4,982 cal./° C, d. i. dem C_v-Wert für trockene Luft, berechnet wurden, lieferten bei 18° C B.T. den Wert $6{,}859 \pm 0{,}003$ für $C_{v\,\text{roh}}$, woraus man den Wert für C_v-Wasserdampf zu etwa 6 cal./° C ermitteln kann.

3. Die Messungen mit Wasserstoff ergaben im Mittel den Wert $4{,}88 \pm 0{,}01$ bei 20° C. Die innere Übereinstimmung beträgt also hier $\pm$ 2 Promille. Dieser Wert fällt recht nahe an den von Eucken angegebenen.

4. Die absolute Genauigkeit wird einer Betrachtung unterzogen und festgestellt, daß die angegebenen Werte ganz in der Nähe der absoluten liegen. Für Kohlensäure dürfte der Absolutwert etwas tiefer, für Wasserstoff etwas höher sein, um wieviel, entzieht sich vorerst noch unserer Kenntnis, besonders da sich über die Temperatur, bei der die Molarwärme gemessen ist, heute noch nicht mit voller Genauigkeit entscheiden läßt. Die Werte sind z. B. für 18° B.T. zu 6,925 cal./° C angegeben, wobei man annehmen muß, daß zu diesen 6,925 cal./° C eine wenig über 18° liegende Temperatur $18 + t°$ gehört. Eine systematische Untersuchung über diese Verhältnisse ist im Gang, so daß dann auch der Absolutwert festgestellt werden kann.

5. Schon heute zeitigt die Differentialmethode Ergebnisse, die mit den besten bisherigen Messungen auf wenige Promille übereinstimmen. Dabei übertrifft die Reproduzierbarkeit der Resultate alle anderen früheren um eine Zehnerpotenz. Auf Absolutwerte wurde in Erinnerung an den Zweck der vorliegenden Arbeit weniger Wert gelegt. Jedoch wurden schon die Grundlagen geschaffen, eine Extrapolationsformel aufzustellen, um so einer bestimmten, gemessenen Molarwärme eine ganz genau definierte Temperatur (die B.T.) zuzuordnen und gleichzeitig Wärmeverlustkorrektionen anzubringen, welche aber wegen der Relativmethode heute schon fast ganz in die Fehler fallen dürften.

Der Firma Klingelfuß in Basel sagen wir für die Herstellung und langjährige gütige Überlassung der Transformatoreinrichtung aufrichtigsten Dank. Desgleichen sei Hrn. Dr. B. Berneis für die Förderung der Arbeit durch Stiftung von Mitteln dafür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

IV. Literaturverzeichnis.

F. Krüger, N. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1908.

Derselbe, Über die Eigenschwingungsdauer freier Kreiselmoleküle. Ann. d. Phys. **50.** S. 346. 1916.

Derselbe, Molekulare Präzessionsschwingungen und spez. Wärme. Ann. d. Phys. **51.** S. 450. 1917.

M. Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. **66.** S. 496; **67.** S. 93; **68.** S. 295, 637. Zeitschr. f. Elektroch. **15.** S. 692; **18.** S. 513.

Derselbe, Die Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen. 1915 in: Arbeiten a. d. Gebieten der Physik, Math., Chemie. J. Elster und H. Geitel gewidmet.

Derselbe, Die quantentheoretische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten. Zeitschr. f. Phys. **2.** 2. Heft. 1920.

Derselbe, Phosphorzerfall u. Knallgaskette im Lichte der neuen Theorie der Gasreaktionen und eine Deutung der genäherten Additivität von $C_v - {}^3/_2 R$ bei Gasen. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **97.** 1916.

M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1921.

Derselbe, Thermodynamik. S. 268ff. 1911. Vgl. auch P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Ann. d. Phys. **39.** Heft 4. S. 789ff. 1912.

A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärmen. Ann. d. Phys. **22.** S. 180, 800. 1907.

W. Nernst, Applications of Thermodynamics to Chemistry. New-York 1907.

Derselbe und A. Lindemann, Spez. Wärme u. Quantentheorie. Zeitschr. f. Elektroch. **17.** Nr. 18. S. 817ff. 1911.

Derselbe, Thermodynamik und spezifische Wärme. Berl. Ber. **6.** S. 134ff. 1912.

Derselbe, Zur Thermodynamik kondensierter Systeme. Berl. Ber. **52.** S. 972ff. 1913.

Derselbe, Zur Theorie der spezifischen Wärmen und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt. Zeitschr. f. Elektroch. **17.** Nr. 7. S. 265ff. 1911.

M. Trautz, Beiträge zur Thermodynamik des Sulfurylchloridgleichgewichts $SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$. Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** Nr. 20. 1908. Vgl. S. 278ff. M. Trautz und A. v. Dechend, Die spez. Dampfwärme von Sulfurylchlorid bei konstantem Druck.

Derselbe und C. Fr. Hinck, Das Zerfallsgleichgewicht $2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl$ des Nitrosylchlorids I. und II. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **97.** 1916.

Dieselben, Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme von Gasen. Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-nat. Klasse. Abtlg. A. 1913. Ebenda.

Dieselben, Die Theorie der Gasreaktionen und der Molarwärmen und die Abweichungen von der Additivität der inneren Atomenergie (1917).

W. A. Schlesinger, Über einige Eigenschaften des Chlors im Dunkeln und im Licht, die bei seinen chemischen Reaktionen Geschwindigkeit und Gleichgewicht mitbestimmen. Diss. Heidelberg 1913.

B. Berneis, Bestimmungen der spezifischen Wärme unvollkommener Gase nach der Durchströmungsmethode. Diss. Heidelberg 1914.

Joly, Proc. R. Soc. **41.** S. 352. 1886; **47.** S. 218. 1889; **55.** S. 390. 1894; Phil. Trans. **182.** S. 73. 1892; **185.** S. 943. 1894; Chem. News **58.** S. 271. 1888.

W. Nernst, F. Koref und A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen, I. Berl. Ber. 1910. S. 247.

Dieselben, Desgl. II. Berl. Ber. 1910, S. 262.

Dieselben, Desgl. III. Berl. Ber. 1911. S. 306.

F. A. Lindemann, Desgl. IV. Berl. Ber. 1911. S. 316.

Derselbe und A. Lindemann, Desgl. V. Berl. Ber. 1911. S. 494.

Dieselben, Desgl. VI. Berl. Ber. 1912. S. 1160.

Dieselben, Desgl. VII. Berl. Ber. 1912. S. 1172.

F. A. Lindemann und F. Schwers, Desgl. VIII. Berl. Ber. 1914. S. 355ff.

A. Eucken, Physik. Zeitschr. **60.** S. 586. 1909.

Derselbe, Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin VI. S. 141ff. 1912.

F. Voller, Über eine neue Methode zur direkten Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase bei konstantem Volumen. Diss. Berlin 1908.

Mallard et Le Chatelier, Compt. rend. **93.** S. 962, 1014, 1076. 1881.

Berthelot et Vieille, Compt. rend. **98.** S. 545, 601, 770, 852. 1884.

Langen, Forschungsarbeiten des Vereins deutscher Ingen. 1908. Heft 8.

M. Pier, Spezifische Wärme und Gasgleichgewicht nach Explosionsversuchen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16.** S. 897. 1910.

Derselbe, Die spezifischen Wärmen von Argon, Wasserdampf, Stickstoff, Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15.** Nr. 15. S. 936.ff 1909.

Crawford, vgl. Gehlers Physik. Wörterbuch 10. 1. Abt. S. 683. 1841.

Lavoisier et Laplace, Oeuvres de Lavoisier, 2.

Gay-Lussac, Ann. chim. et phys. **81.** S. 98. 1812.

Delaroche et Bérard, Ann. chim. et phys. **85.** S. 72. 1813.

Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** S. 58. 1862.

E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157.** S. 1. 1876; Wied. Ann. **2.** S. 213. 1877.

Witkowski, Journ. de phys. (3) **5.** S. 123. 1896; Phil. Mag. (5) **42.** S. 1. 1896.

Lussana, Nuovo Cim. (3) **36.** S. 5, 70, 130. 1894; (4) **2.** S. 327. 1895; **3.** S. 92. 1896; **6.** S. 81. 1807; **7.** S. 61, 365. 1898.

W. Dittenberger, Über die spezifische Wärme des Argon. Diss. Halle 1897.

R. Thomas, Bestimmung der spezifischen Wärme von Helium und über die Atomwärme von Argon und Helium. Diss. Marburg 1905.

A. Eggert, Bestimmung der spezifischen Wärme des Heliums bei verschiedenen Temperaturen und Untersuchung ihrer Beziehung zur kinetischen Gastheorie. Diss. Marburg 1910.

E. Everts, Bestimmung der spezifischen Wärme von Luft, sowie von chemisch reinem Stickstoff und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents. Diss. Marburg 1911.

O. Stoll, Über die spezifische Wärme C_p von elektrolytischem Sauerstoff und die theoretische Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents. Diss. Marburg 1911.

W. Escher, Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase nebst anschließenden theoretischen Schlußfolgerungen. Ann. d. Phys. **42.** S. 761ff. 1913.

L. Holborn und F. Henning, Über die spezifische Wärme von Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bis 1400°. Ann. d. Phys. **28.** S. 809ff. 1907.

Derselbe und L. Austin, Über die spezifische Wärme der Gase bei höherer Temperatur. Berl. Ber. **5.** 1905.

G. Vogel, Zeitschr. f. physik. Chem. **78.** S. 448. 1910.

W. Nernst, Spezifische Wärme und chem. Gleichgewicht des Ammoniakgases. Zeitschr. f. Elektrochem. **16.** Nr. 3. S. 96ff. 1910.

R. Thibaut, Die spezifische Wärme verschiedener Gase und Dämpfe. Diss. Berlin 1910.

Callendar und Barnes, Phil. Trans. A. **199.** S. 55, 149. 1902.

F. W. G. Swann, On the specific heats of air and carbon dioxide at atmospheric pressure by the continuous electric method at 20° C. and 100° C. Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London A. **210.** S. 199—238. 1910.

K. Scheel und W. Heuse, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen zwischen 20° und — 180°. Berl. Ber. II, S. 44ff. 1913.

Dieselben, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen. Ann. d. Phys. **40.** Heft 3. S. 473ff. 1913.

Dieselben, Die spezifische Wärme der Luft bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen. Ann. d. Phys. **57.** Heft 1. S. 79ff. 1912.

W. Heuse, Die spezifische Wärme von Argon und einigen mehratomigen Gasen. Ann. d. Phys. **59.** S. 86. 1919.

O. Knoblauch und M. Jakob, Mitt. über Forschungsarbeiten d. Ver. deutscher Ing. Heft 14 u. 36. 1906.

Derselbe und H. Mollier, Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drucke von 2—8 kg/cm² und Temperaturen von 350—550° C. Mitteil. über Forschungsarbeiten auf d. Geb. des Ingenieurwesens usw. Berl. Ber. Heft 108 u. 109. S. 79ff.

L. Holborn und M. Jakob, Über die spezifische Wärme c der Luft zwischen 1 und 200 Atmosphären. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin VII. S. 213ff. 1914.

E. Vogel, Über die Temperaturänderung von Luft und Sauerstoff beim Strömen durch eine Drosselstelle bei 10° C und Drucken bis zu 150 Atmosphären. Mitteil. über Forschungsarbeiten des Ver. deutscher Ing. Heft 108 u. 109. 1911.

Osk. Knoblauch und Alexander Winkhaus, Die spezifische Wärme C_p des überhitzten Wasserdampfes für Drucke von 8—20 Atm. und von Sättigungstemp. bis 380° C. Zeitschr. des Ver. deutscher Ing. S. 376. 1915.

C. F. Jenkin und D. R. Pye, The Thermal Properties of Carbonic Acid at low Temperatures. Phil. Trans. of Roy. Soc. A. **213.** S. 67—107.

Clément et Desormes, Journ. de physique (de la Metherie) **89.**

Cazin, Ann. chim. et phys. (3) **67.** 1862; (4) **20.** 1869.

Kohlrausch, Pogg. Ann. **136.** S. 618. 1869.

W. Röntgen, Pogg. Ann. **141.** S. 552. 1870; **148.** S. 580. 1873.

Aßmann und Müller, Pogg. Ann. **85.** S. 1. 1852; Wied. Ann. **18.** S. 94. 1883.

Lummer und Pringsheim, Wied. Ann. **64.** S. 555. 1898.

Jamin et Richard, Compt. rend. **71.** S. 336. 1870.

Maneuvrier (Neue Methode), Compt. rend. **120.** S. 1398. 1895; Ann. chim. et phys. (7) **6.** S. 321. 1895; Instr. **16.** S. 91. 1896.

A. Kundt, Pogg. Ann. **127.** S. 487. 1865; **135.** S. 347. 1868.

W. König, Neuere Untersuchungen zur Theorie der Kundtschen Staubfiguren. Physik. Zeitschr. **12.** S. 991—994. 1911.

V. Behn und H. Geiger, Über eine Modifizierung der Kundtschen Methode zur Erzeugung von Staubfiguren durch stehende Wellen und über eine neue Bestimmung von c_p/c_v für Helium. Ber. d. D. phys. Ges. 5. Jahrg. Heft 22. S. 657. 1907.

G. Quincke, Wied. Ann. **63.** S. 66. 1898.

Webster Low, Wied. Ann. **52.** S. 641. 1894.

A. Kalähne, Hab.-Schrift Heidelberg 1902.

W. Wenz, Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Kaliumdampf und die daraus folgende Einatomigkeit seiner Molekeln. Ann. d. Phys. **38.** S. 951 ff. 1910.

M. Robitzsch, Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen c_p/c_v bei Kalium- und Natriumdämpfen und daraus sich ergebende Schlußfolgerungen. Ann. d. Phys. **38.** S. 1027 ff. 1912.

Derselbe, Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei Kalium- und Natriumdämpfen und daraus sich ergebende Schlußfolgerung. Diss. Marburg 1910.

W. Perron, Naturwiss. Rundschau. XXVII. Jahrg. Nr. 49. 1912. Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen für Cadmiumdampf und daraus folgende Bestätigung der Einatomigkeit seiner Molekeln. Diss. Marburg 1912.

L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. (Math. Kl., 2. Abt.) **53.** S. 195. 1866; **63.** S. 712. 1878; **74.** S. 553. 1876.

Fürstenau, Diss. Gießen 1908.

K. H. Küster, Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen C_p/C_v von Sauerstoff. Diss. Marburg 1911.

W. Küpper, Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektr. Wechselfeldes auf das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Gasen. Diss. Marburg 1909.

E. Rohlf, Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen C_p/C_v für die Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft. Diss. Marburg 1909.

F. Richarz, Vergrößerung der Schallgeschwindigkeit in Gasen bei gleichzeitiger Ionisation derselben. Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. des ges. Naturwiss. zu Marburg Nr. 3. 1913.

Derselbe, Verhältnis der spezifischen Wärmen bei reinem Sauerstoff und Vermeidung einer merkwürdigen dabei auftretenden Fehlerquelle. Sitzungsber. d. Ges. z. Förderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg. Nr. 8. 1910.

Kundt und Warburg, Pogg. Ann. **157.** S. 353. 1876.

O. Niemayer, Das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Argon und seine Änderung mit der Temperatur. Diss. Halle 1902.

G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **134.** S. 177. 1868.

A. Jakobs, Das Verhältnis $\varkappa$ der beiden spezifischen Wärmen C_p/C_v von Ozon. Diss. Marburg 1904.

I. Kapp, Versuche über das Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen eines Gasgemisches. Diss. Marburg 1907.

B. Beckmann, Über das Verhältnis der spezifischen Wärme der Kohlensäure bei niedrigen Drucken. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik. **7.** Nr. 27. Stockholm 1912.

F. Keutel, Über die spezifische Wärme von Gasen. Diss. Berlin 1910.

G. N. Lewis and M. Randall, A Summary of the specific heats of gases. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **35.** Nr. 9. 1912.

Buckendahl, Diss. Heidelberg 1906.

Ludlam, Phil. Mag. 1912.

P. Lenard u. C. Ramsauer, Über die Wirkung sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase, und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. (Akad. d. Wiss. Heidelberg.)

K. Strecker, Wied. Ann. **18.** S. 20. 1881.

Martini, I. Atti d. R. Ist. Ven. (5) **7.** 15 S. Riv. Scient. Industr. **13.** S. 146, 181. 1881.

Capstick, Proc. Roy. Soc. **57.** S. 322. 1895; Phil. Trans. A. **185.** S. 1. 1894; **186.** S. 567. 1895; Chem. News **68.** S. 39. 1893.

A. Wüllner, Wied. Ann. **4.** S. 321. 1878.

Masson, Ann. chim. et phys. (3) **58.** 1858.

Pier, Zeitschr. f. Phys. Chem. **62.** S. 385. 1908.

A. Leduc, Compt. rend. **129.** S. 659. 1898.

K. Schöler, Über das Verhältnis $\varkappa = C_p/C_v$ der spezifischen Wärme von Gasen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen bei verschiedenen Drucken. Ann. d. Phys. **45.** S. 913. 1914.

Sophus Weber, Untersuchung über die Wärmeleitfähigkeit der Gase. I. u. II. Ann. d. Phys. **54.** S. 325, 437. 1918.

F. A. Schulze und H. Rathjen, Das Verhältnis der spezifischen Wärme $\varkappa = C_p/C_v$ von Stickstoff. Ann. d. Phys. **49.** S. 457. 1916.

A. Wigand, Neuere Untersuchungen über spezifische Wärmen. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. **10.** Heft 1. S. 54ff. 1913.

A. Eucken, Spezifische Wärme. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie. **3.** S. 635ff. Leipzig 1913.

Derselbe, Die Entwicklung der Quantentheorie von Herbst 1911 bis Sommer 1913. Anhang zur deutschen Ausgabe der Verhandlungen a. d. Conseil Solvay 1911. S. 371ff.

Derselbe, Neuere Untersuchungen über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme. Jahrbuch d. Rad. u. Elektronik. **8.** 4. Heft. Nr. 32. S. 489ff. 1912.

Born und v. Kármán, Phys. Zeitschr. **13.** S. 297. 1912; **14.** S. 15. 1913.

N. Bjerrum, Über die spezifische Wärme der Gase. Zeitschr. f. Elektrochem. **17.** Nr. 17. S. 731ff. 1911.

Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **79.** S. 513, 537. 1912.

K. Drucker, Über die spezifische Wärme von Gasen. Zeitschr. für Elektrochem. **17.** Nr. 12. S. 466ff. 1911.

T. Estreicher, Über die Kalorimetrie der niederen Temperaturen. Samml. chem. u. techn.-chem. Vorträge. **20.** 1914.

G. Ensrud, Die Atomenergie der Gase. Zeitschr. f. physik. Chem. **58.** S. 257. 1907.

(Eingegangen 30. März 1922.)

11. *Über die Lumineszenz zerfallenden Ozons;* *von Max Trautz und Walter Seidel.*

Inhalt: A. Allgemeines. — B. I. Versuchsanordnung für strömendes Gas. — II. Messung bei strömendem Gasgemisch. — C. I. Versuchsanordnung bei ruhendem Gas. — II. Messungen bei ruhendem Gasgemisch. — 1. Einfluß der Konzentrationen. a) Verdünnungsmethode; b) Maximalmethode; c) *A. B*-Methode. — 2. Einfluß anderer Stoffe. a) Zusatzgase (Wasserdampf); b) Gefäßmaterial. — 3. Störende Einflüsse. a) Temperaturausgleich bei der Erwärmung des Reaktionsgemisches; b) Wärmeerzeugung der Reaktion; c) Hahnfett; d) Abfall der O_3-Konzentration mit der Zeit; e) Änderung des Reaktionsgemischs mit der Zeit; f) Andere Sauerstoffmodifikationen O_4 usw.; g) Trägerbildung. — 4. Zeitlicher Verlauf. — 5. Temperaturabhängigkeit. — D. Schluß. Ergebnisse analoger Untersuchungen. — Zusammenfassung.

A. Allgemeines.

Chemilumineszenz, das heißt Ausstrahlung von sichtbarem Licht bei chemischen Reaktionen in Temperaturgebieten, die so tief liegen, daß selbst die schwarze Strahlung keine feststellbaren Mengen solcher kurzwelligen Strahlen abzugeben vermag, ist bei sehr vielen chemischen Reaktionen beobachtet worden.[1]) Quantitative Beziehungen konnten dabei noch nicht festgelegt werden. Es hat das seinen Grund wohl darin, daß einmal die meisten derartigen Reaktionen stürmisch verlaufen und deshalb schwer konstant und reproduzierbar zu leiten sind und dann darin, daß die auftretenden Lichtmengen meist außerordentlich klein und deshalb der Messung schwer zugänglich sind.

Nach Vorversuchen mit verschiedenen lumineszierenden Reaktionen erschien der leuchtende Zerfall des Ozons zur Untersuchung am geeignetsten. Vor allem handelt es sich

1) M. Trautz, Zeitschr. phys. Chem. 53. S. 1. 1905.

dabei um eine homogene Reaktion, bei der das Ineinanderdiffundieren verschiedener Reaktionsteilnehmer fortfällt, und bei der sowohl Ausgangsmaterial wie Zwischen- und Endprodukte gasförmig sind, so daß Verwicklungen durch Auftreten einer anderen Phase (Nebelbildung) vermieden werden.

Daß der Zerfall des Ozons mit deutlicher Lumineszenz verbunden ist, bemerkten Schuller[1]), Meyer[2]) und Beger.[3]) Stuchtey[4]) hat sogar das Spektrum beim Zerfall von O_3, das auf erhitzte Tonröhren (400—500°) strömte, mit Hilfe eines Quarzspektrographen photographisch aufgenommen.

Bei unseren ersten Versuchen konnten wir im Dunkelraum diese Lumineszenz, die beim Durchleiten von O_3 durch ein elektrisch auf 200° gehaltenes Glasrohr auftrat, deutlich sehen; wurde aber sorgfältiger gereinigtes Ozon benutzt, so wurde das Leuchten schwächer und hörte schließlich ganz auf, trotzdem die O_3-Konzentration viel größer, etwa 5 mal so groß angewandt werden konnte; auch die Messungen mit einer lichtelektrischen Zelle gaben keine Spur eines Ausschlags am Elektrometer. Wurde aber dem gereinigten Ozon nicht gereinigte Luft (die vorher durch einen kurzen Gummischlauch gestrichen war) beigemengt, so trat das Leuchten wieder deutlich auf. Beimischung von Leuchtgas ergab schon bei gewöhnlicher Temperatur ein merkliches Leuchten, verbunden mit dem Auftreten eines feinen Nebels; bei höherer Temperatur leuchtete dieses schon beim Mischen in der Kälte lumineszierende Gemisch nochmals stark auf. (Wurden die Konzentrationen so gewählt, daß beim Mischen bei Zimmertemperatur schon starke Nebelbildung eintrat, so wurde das zweite Leuchten bei höherer Temperatur unmerklich.)

Eine Mischung von Ozon mit Wasserstoff gab selbst bei Temperaturen bis zu 400° keine merkbare Lumineszenz. Unwirksam waren auch Mischungen von Ozon mit gereinigter Luft und solche mit CO_2.

Starke Lumineszenz war bei einer Mischung von Ozon mit CO zu beobachten. Beim Mischen der Komponenten in

1) Schuller, Pogg. Ann., Beibl. 5. S. 666. 1881.
2) E. Meyer, Journ. f. pr. Chem. 2. S. 72, 293. 1905.
3) M. Beger, Zeitschr. f. Elektrochem. 16. S. 76. 1910.
4) K. Stuchtey, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 19. S. 161. 1920.

der Kälte konnten wir, selbst nachdem die Augen sich lange an die Dunkelheit gewöhnt hatten, kein Leuchten feststellen; beim Erhitzen des Gemischs erschien das Leuchten bei etwa 150° und wurde bei 200° sehr stark. Das Umschlagen der Reaktion in die Verbrennung bzw. Explosion erfolgt erst bei sehr viel höherer Temperatur. (Bei einem dahingehenden Versuch erschien die gewöhnliche Verbrennung bei etwa 600°, doch hängt die Entzündungstemperatur sicher von sehr vielen Umständen ab.) Bei unseren Versuchen, die sich nur bis 450° erstreckten, weil von 400° ab die Wärmestrahlung schon störend wurde, ist nie eine Explosion eingetreten.

Die spektrale Beobachtung der Lumineszenz des Ozons mit Kohlenoxyd ließ nur eine breite Bande erkennen; diese hatte eine Ausdehnung von etwa 460—560 $\mu\mu$, wobei die größte Intensität für das Auge bei etwa 500 $\mu\mu$ zu liegen schien. (Berechnet man die Wärmetönung des Prozesses nach dem Äquivalentgesetz $Q = A \cdot h \cdot \nu$ für 500 $\mu\mu$, so finden sich 57000 cal pro Mol, der Ozonzerfall allein mit seinen 34500 cal würde also nicht genügen.) Eine Veränderung der Lage und der Breite der Bande unter veränderten Versuchsbedingungen konnten wir nicht bemerken. Verändert wurden die Konzentrationen von O_3 und CO, der Druck des Gasgemischs (zwischen Atmosphärendruck und 200 mm Hg), die Temperatur und die Dicke der leuchtenden Gasschicht. Bei den meisten dieser Versuche strömte das Gasgemisch durch ein elektrisch geheiztes Glasrohr, an dessen Ende zur Beobachtung ein ebenes Glasfenster aufgekittet war; ins Innere des Rohrs war ein Thermoelement zur Temperaturmessung eingeführt. Auf diese Weise erhielt man eine leuchtende Schicht von etwa 15 cm Dicke.

Um festzustellen, ob die Breite der Spektralbande vielleicht durch die Dicke der strahlenden Schicht bedingt sei, wurde eine möglichst dünne Schicht so hergestellt, daß das Gasgemisch durch ein Glasrohr strömte, in das ein dünner Platindraht eingeschmolzen war. Der Pt-Draht wurde durch einen abgepaßten Strom so geheizt, daß er eine Temperatur von schätzungsweise 300° erhielt, also bedeutend unter Rotglut gehalten wurde. Beim langsamen Vorbeiströmen des Gases ist dann der Pt-Draht von einer äußerst dünnen lumines-

zierenden Schicht umgeben, die doch so lichtstark ist, daß sie (Pt-Draht und Glasrohr parallel dem Spalt) eine spektrale Zerlegung verträgt. Auch bei dieser sehr dünnen Schicht konnten wir keine Veränderung des Spektrums beobachten.

Die Abhängigkeit der bei der Reaktion von O_3 mit CO auftretenden Lichtmenge von verschiedenen Versuchsbedingungen wurde weiterhin quantitativ verfolgt.

B. I. Versuchsanordnung für strömendes Gas.

Bombensauerstoff wurde zuerst in drei mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllten Waschflaschen von Verunreinigungen befreit, um dann in die Siemensschen Ozonröhren *B* zu gelangen. Wesentlich ist, daß der gereinigte Sauerstoff, auch bevor er in den Ozonisator gelangt, nicht mehr mit Gummischläuchen in Berührung kommt, da sonst die erreichbare Ozonkonzentration ganz erheblich herabgemindert wird. Nach Bildung des O_3 darf das Gas selbstverständlich nicht mehr durch Gummischläuche geleitet werden. Es wurden deshalb alle Glasapparate von der Waschflasche ab bis zum Austritt des Gases

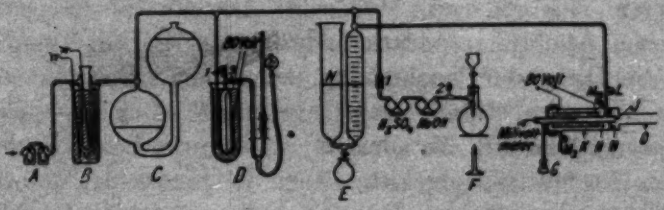


Abb. 1.

zusammengeschmolzen oder, soweit es nötig war, durch Glasschliffe verbunden. Mit dem gewaschenen Sauerstoff ist es ein leichtes, bei einigermaßen kleiner Strömungsgeschwindigkeit im Ozonisator eine O_3-Konzentration von 10 Proz. zu erhalten; dabei verschwinden die kleinen Fünkchen, die schon bei ganz geringer Verunreinigung des Sauerstoffs im Raum zwischen den Belegungen des Ozonisators zu sehen sind, vollkommen. Der Ozonisator selbst bestand aus zwei hintereinandergeschalteten Siemensröhren, deren innere und äußere Belegungen von verdünnter Schwefelsäure gebildet wurden. Die nötige Wechsel-

spannung lieferte ein Funkeninduktor, der seinerseits an die 10-Voltleitung angeschlossen war.

Das erhaltene Ozon wurde in einem etwa zwei Liter fassenden Kugelgasbehälter *C* gesammelt, um für vergleichende Versuche eine größere Menge Ozons konstanter Zusammensetzung zu haben. Als Absperrflüssigkeit diente mit Schwefelsäure angesäuertes destilliertes Wasser. In diesem Gasbehälter hielt sich nicht zu konzentriertes Ozon wochenlang (über den Zerfall des Ozons im Gasometer berichtet der Abschnitt C. II. 3. d).

Der O_3-Gehalt des Ozons konnte in dem Apparat *D* in kurzer Zeit recht genau bestimmt werden. Bei geöffneten Hähnen *1* und *2* strömt das zu messende Ozon durch den Zersetzungszylinder, die spezifisch leichtere Luft von unten nach oben verdrängend. Das bei *2* austretende Ozon wurde zur Zerstörung in eine kleine Bunsenflamme geleitet. War alle Luft verdrängt, so wurde zunächst Hahn *1* und dann Hahn *2* und *3* geschlossen; man hatte dann also ein abgegrenztes Volumen Ozon genau bei Atmosphärendruck im Zersetzungszylinder. Zersetzt wurde das Ozon durch den in der ganzen Länge des Zylinders ausgespannten, 0,1 mm starken Platindraht, der durch einen passenden Strom (ca. 1 Weber) zur schwachen Rotglut gebracht werden konnte. Die Zersetzung erfolgte dabei in fünf Sekunden fast quantitativ. Eine Minute nach der ersten Zersetzung wurde der Strom nochmals für fünf Sekunden geschlossen, um die unzersetzten Teile, die inzwischen aus der Zuführungskapillare und dem toten Raum, der durch die anderen Glasröhren bedingt ist, nachdiffundiert sind, noch mit zur Messung zu bringen. Die durch die Zersetzung zustande kommende Druckzunahme wurde an dem über Hahn *3* angeschlossenen Manometer gemessen und lieferte ohne weiteres bei bekanntem Atmosphärendruck den Prozentgehalt. Denn:

$p_0 = b$ sei der Atmosphärendruck in cm Hg,

$p_1 = p_0 + \frac{h}{13{,}60}$ der Druck, den das Gas nach der Zersetzung ausübt, wobei h die abgelesene Steighöhe des Wassers im rechten Manometerrohr bedeutet (die linke Kuppe wurde durch die Einstellbirne *b* auf gleicher Höhe gehalten), seien

ferner vor der Zersetzung x Mol O_2 und y Mol O_3 in der abgeschlossenen Gasmenge vorhanden, so sind nach der Zersetzung aus den y Mol O_3 $^3/_2\,y$ Mol O_2 geworden. Bei idealen Gasen (auch O_3 kann bei der großen Verdünnung als ideal angesehen werden) verhalten sich die Drucke bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur wie die Molzahlen; das ergibt die Gleichung:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_0} = \frac{x + {}^3/_2\,y}{x + y}, \tag{1}$$

wobei

$$\begin{cases} n_0 = x + y, \\ n_1 = x + {}^3/_2\,y. \end{cases} \tag{2}$$

Wird nun der Prozentgehalt Proz. als die Zahl ccm O_3 definiert, die in 100 ccm des betreffenden $O_3 - O_2$-Gemischs im noch nicht zersetzten Zustand enthalten sind, so ist:

$$\frac{y}{x + y} \cdot 100 = \text{Proz.} \tag{3}$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich leicht:

$$\text{Proz.} = \frac{200}{13{,}60\,.\,b} \cdot h.$$

Der Faktor a, mit dem die in cm gemessene Wasserhöhe h zu multiplizieren ist, um den Prozentgehalt zu erhalten, ist für verschiedene Barometerstände in der folgenden Tabelle berechnet:

b	a
75,0	0,1960
75,1	0,1957
75,2	0,1955
75,3	0,1952
75,4	0,1950
75,5	0,1948

usw.

Es kommen also auf je 1 Proz. O_3-Gehalt etwa 5 cm der gemessenen Wasserhöhe.

Der ganze Zersetzungsapparat war aus nicht zu dickem Glas hergestellt und ganz von Wasser, das die Zimmer-

temperatur angenommen hatte, umgeben, so daß sich die durch die Zersetzung bedingte Temperaturerhöhung nach einer Minute genügend ausgeglichen hatte. Will man beim Füllen des Zersetzungszylinders sicher sein, daß alle Luft verdrängt ist, ohne zuviel Ozon durchströmen lassen zu müssen, so braucht man nur den Hahn *2* an die Wasserstrahlpumpe anzuschmelzen und wenige Male auszupumpen.

Das Ozon-Sauerstoffgemisch, dessen Prozentgehalt so in drei Minuten gemessen werden konnte, gelangte weiterhin aus dem Gasbehälter in den Mischzylinder *E*, der 600 ccm faßte und von seinem oberen Ende ab geeicht war; die Teilstriche gingen von 10 zu 10 ccm, doch ließen sich die ccm noch sehr gut schätzen. Der Druck, unter dem das Gas stand, konnte durch Ablassen oder Zugießen von destilliertem Wasser in das Einstellrohr *N* geregelt werden.

Durch Umstellen des einen Dreiweghahns konnte der Mischzylinder mit dem Kohlenoxydentwicklungskölbchen *F* verbunden werden. Das CO wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, in NaOH und H_2SO_4 gewaschen und passierte noch ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen *F 1*, um von Nebeltröpfchen befreit zu werden. Bei *B 2* war ein Auslaß angebracht, der nach der Füllung von *E* mit CO geöffnet wurde, um Überdruck im Kölbchen zu vermeiden.

Das Mischen der beiden Komponenten CO und O_3, O_2 geschah stets so, daß zuerst das spezifisch leichtere Gas CO in den Mischzylinder gelassen wurde und dann das schwerere Ozon; davon, daß durch diese Reihenfolge allein ein genügend gleichmäßiges Gemisch entstand, überzeugten wir uns durch einige Versuche, bei denen kurz nach dem Mischen die obersten Gasschichten mit den untersten auf Gleichheit der Lichtwirkung untersucht wurden.

Das Reaktionsgemisch wurde aus dem Mischzylinder in das Leuchtrohr *H* gedrückt. Auf dieses war am einen Ende ein ebenes Glasfenster aufgekittet, durch das andere Ende war ein Thermoelement Platin-Platinrhodium in einem Glasrohr als Schutzhülle eingeführt; das Thermoelement ließ an einem Millivoltmeter die Temperatur ablesen. Die Heizung des Leuchtrohrs besorgte ein auf es aufgewickelter Manganindraht;

und zwar wurde diese Heizung im einzelnen so hergestellt, daß das Leuchtrohr zunächst mit Kupferfolie zum Ausgleich der Temperatur umgeben wurde, darüber kam eine Lage Asbestpapier und darauf wurde der Manganindraht gewickelt. Die Wicklung wurde mit mehreren Lagen Asbestpapier umgeben. Nasse Asbestpappe läßt sich sehr gut formen und bildet nach dem Trocknen einen festen, die Wärme gut haltenden Schutzmantel. Der Manganindraht wurde durch die 80-Voltbatterie des Instituts geheizt, ein Vorschaltwiderstand gestattete dabei die gewünschten Stromstärken von 2 bis 3,5 Weber innezuhalten.

Das Leuchtrohr ruhte in einer lichtdichten Weißblechhülle K. Diese Hülle war zu beiden Seiten mit abnehmbaren Deckeln versehen, die, wie es links in Abb. 1 angedeutet ist, gegen Lichtdurchlaß gesichert waren. Die nach außen führenden Glasrohre waren mit Siegellack gedichtet und schwarz lackiert, das Zuführungsrohr bis über die Windung L hinaus.

Die an der Hülle angelöteten Kupferröhrchen M_1 und M_2 dienten der Kühlung; durch das obere wurde bei starker Erwärmung die heiße Luft abgesaugt, doch war das nur bei sehr langer Versuchsdauer nötig.

Die Asbestplatten N haben den Zweck, einmal die Konvektionsströme der heißen Luft nicht weiter zu lassen und dann das Leuchtrohr in axialer Richtung zu halten, so daß möglichst viel Licht durch das 1 m lange Weißblechrohr O (Abb. 1 u. 2) auf die lichtelektrische Zelle P fallen konnte. Die empfindliche Schicht der lichtelektrischen Zelle, einer Rubidiumzelle mit Argonfüllung und gutem Schutz gegen Kriechströme, wurde durch eine Akkumulatorenbatterie, die nur hierfür und zur Aufladung der Elektrometernadel benutzt wurde, auf -40 Volt aufgeladen. Die andere Elektrode wurde unter möglichst guter Isolation über den Erdschalter R und den Ausschalter S zum Quadrantelektrometer T geleitet.

Die lichtelektrische Zelle wurde zum Schutz gegen äußeres Licht sowie zum elektrostatischen Schutz mit einem geerdeten Weißblechkasten Q umgeben. Die Leitung zum Quadrantelektrometer wurde elektrostatisch durch die Metallrohre U geschützt. Der Erdschalter R und der Ausschalter S konnten

durch einen Schnurlauf und zwei kleine Hebel, die sich mit Reibung bewegten, leicht vom Aufstellungsort des Fernrohrs aus bedient werden.

Das eine Quadranten-Paar des Elektrometers wurde geerdet, an das andere der von der lichtelektrischen Zelle kommende Draht angeschlossen, die Nadel wurde durch die Akkumulatorenbatterie auf 80 Volt aufgeladen, als Elektrometerfaden ein 0,01 mm starker Wollastonfaden benutzt.

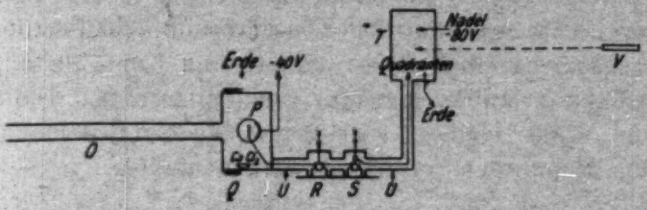


Abb. 2.

Diese Schaltung war empfindlich genug, ohne daß die Einstellung der Nadel allzulang dauerte. Die Drehwinkel der Nadel sind den zugeführten Elektrizitätsmengen proportional. Die Drehwinkel wurden mittels des in 1,7 m Entfernung aufgestellten, mit Okularfaden und beleuchteter Skale versehenen Fernrohrs *V* gemessen.

B. II. Messungen bei strömendem Gasgemisch.

Die Messungen mit der im Vorhergehenden beschriebenen Apparatur erfolgten nun so, daß nach Herstellung des Ozon-Sauerstoff-Kohlenoxydgemischs und Heizung des Leuchtrohrs die Erdung der lichtelektrischen Zelle bei *R* aufgehoben wurde und dann jedesmal 50 ccm des Gasgemischs durch das Leuchtrohr geschickt wurden. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte mit Hilfe des Blasenzählers *G*, eines mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkölbchens, wodurch das strömende Gas hindurchperlte, beobachtet werden. Selbstverständlich wurde der Apparat vor dem Versuch auf Lichtdichtigkeit und ausreichende elektrische Isolation geprüft.

In den folgenden Tabellen ist die Gaszusammensetzung angegeben, wobei *G* immer Gemisch von O_3 mit O_2 und die Prozentzahl den oben definierten Prozentgehalt an O_3 bedeutet.

In der Spalte ccm sind die bei der Ablesung noch im Mischzylinder befindlichen ccm Reaktionsgemisch verzeichnet, a gibt den abgelesenen Elektrometerstand in mm, Δa den Elektrometerausschlag für 50 ccm durchgeströmtes Reaktionsgemisch an. Schon bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß die beobachtete Lichtmenge sehr stark von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Leuchtrohr abhängt (es ist das bei einigen Versuchen angemerkt). Im übrigen ist bei den Versuchsreihen 2—8, die eine Übersicht über die Abhängigkeit der Lichtmenge von der Konzentration geben sollten, die Strömungsgeschwindigkeit, so gut es die Kontrolle mit dem Blasenzähler erlaubte, konstant gehalten worden. Die ersten Δa sind etwas kleiner, weil zuerst das nichtleuchtende Gas aus dem Rohrsystem verdrängt werden mußte.

1. 200 ccm CO
200 ccm G 4,45 Proz.
$T = 300°$
50 ccm enthalten:
25 ccm CO
1,11 ccm O_2

ccm	a	Δa	
400	169	17	
350	186	24	
300	210	26	
250	236	21	
200	257	22	schneller
150	279	26	langsam
100	305	26	
50	331	28	langsam
0	359		

2. 100 ccm CO
200 ccm G 3,90 Proz.
$T = 300°$
50 ccm enthalten:
16,6 ccm CO
1,3 ccm O_2

ccm	a	Δa
300	101	13
250	114	15
200	129	
150	147	18
100	164	17
50	183	19
0	200	17

3. 200 ccm CO
100 ccm G 3,90 Proz.
$T = 320°$
50 ccm enthalten:
33,3 ccm CO
0,65 ccm O_2

ccm	a	Δa	
300	85	20	
250	105	25	
200	130	24	
150	154	22	schn.
100	176	25	
50	201	24	
0	225		

4. 200 ccm CO
100 ccm G 3,90 Proz.
$T = 300°$
50 ccm enthalten:
33,3 ccm CO
0,65 ccm O_2

ccm	a	Δa
300	81	18
250	99	26
200	125	25
150	150	26
100	176	29
50	205	23
0	228	

5. 300 ccm CO
50 ccm G 3,90 Proz.
$T = 300°$
50 ccm enthalten:
42,9 ccm CO
0,28 ccm O_3

ccm	a	Δa	
350	55		
		21	
300	76		
		20	
250	96		
		21	
200	117		
		21	
150	138		
		21	
100	159		
		19	schneller
50	178		
		21	
0	199		

6. 375 ccm CO
25 ccm G 3,90 Proz.
50 ccm enthalten:
47 ccm CO
0,12 ccm O_3

ccm	a	Δa
400	65	
		11
350	76	
		13
300	89	
		13
250	102	
		12
200	114	
		11
150	125	
		12
100	137	
		12
50	149	
		11
0	160	

7. 1—3 ccm CO
100 ccm G 2,9 Proz.
50 ccm enthalten:
2 ccm CO
1,4 ccm O_3

ccm	a	Δa
100	269	
		2
50	271	
		2
0	273	

8. nur 200 ccm G
$T = 300°$

ccm	a	Δa
200	93	
		0
150	93	
100	93	

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die lichtemittierende Reaktion keineswegs so einfach verläuft, daß sich etwa Ozon mit CO unter Leuchten verbindet und nach Maßgabe der umgesetzten Stoffmengen Licht emittiert; denn sonst wäre zu erwarten, daß Reaktionsgemische, die etwa gleiche Molzahlen O_3 und CO enthalten, das stärkste Leuchten geben; es müßte also unter den gemessenen Reaktionsgemischen das Gemisch 7 den größten Ausschlag geben; der Ausschlag aber, den das Gemisch 1 liefert, bei dem auf 1 Mol O_3 etwa 25 Mol CO kommen, ist etwa 13mal größer.

Im übrigen sind die so erhaltenen Werte nicht ohne Weiteres vergleichbar; denn die gemessenen Ausschläge geben nur den Bruchteil der Lichtmenge an, der in den ersten vier Sekunden der Erhitzung verausgabt wird, dieser Bruchteil der Gesamtlichtmenge ist aber, wie spätere Messungen lehren, bei verschieden zusammengesetztem Reaktionsgemisch sehr verschieden. Die Zahl von 4^{sec} berechnet sich dabei folgender-

maßen: Die Durchströmungszeit betrug bei den vorigen Versuchen etwa $2^m 40^{sec}$ für 50 ccm, das Leuchtrohr hatte einen geheizten Fassungraum von etwa 2,5 ccm, also würde jedes Gasteilchen 8^{sec} in dem geheizten Raum verweilen, wenn das Gas Zimmertemperatur hätte, so aber hat es ungefähr das Doppelte der absoluten Zimmertemperatur, wandert also etwa doppelt so rasch, so daß die Dauer des Leuchtens auf rund 4^{sec} geschätzt werden darf.

Auf Grund solcher Messungen gelang es noch nicht, die Abhängigkeit der gemessenen Lichtmenge von den Konzentrationen zu finden. Aber unter Benutzung der Erfahrungen, die spätere Messungen lieferten, können wir jetzt die gemessenen Ausschläge genähert nach der einfachen Formel:

$$\Delta a = \frac{k_1 \cdot CO \cdot O_2}{1 + \frac{k_2 \cdot O_2}{2{,}66}}$$

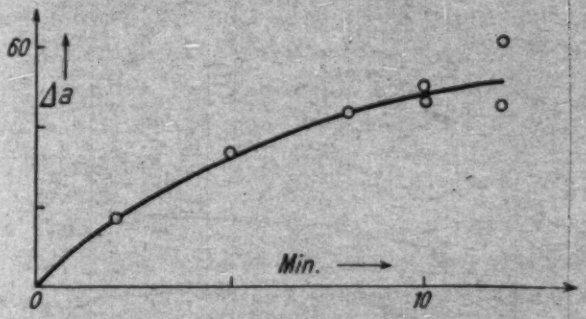
berechnen; darin bedeuten CO und O_2 die Konzentrationen dieser Stoffe, k_1 und k_2 konstante Größen; 2,66 ist die Durchströmungszeit in Minuten. Zählt man die Konzentration in Kubikzentimeter des betreffenden Gases pro 50 ccm, benutzt also die in den Tabellen angegebenen Zahlen als Konzentrationsangaben, so wird $k_1 = 2{,}58$ und $k_2 = 4{,}70$; zu ihrer Berechnung sind die Versuche 4 und 6 gewählt (die Rechnungen sind dabei wie auch im folgenden der Versuchsgenauigkeit entsprechend mit dem Rechenschieber durchgeführt). Als berechnete Δa für die entsprechenden Versuchsreihen ergeben sich so die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte; gleichzeitig sind dazu die Endausschläge berechnet (an Stelle von 2,66 in der Formel ist dabei für die Durchströmungszeit unendlich eingesetzt), die zu erwarten wären, wenn man das Reaktionsgemisch unendlich langsam durch das Leuchtrohr strömen ließe:

Versuchsreihe	1	2	4	5	6	7
Δa	24,2	17,3	(26,0)	20,8	(12,0)	2,45
Δa_∞	71,8	55,7	55,7	31,0	14,6	15

Die Werte der Versuchsreihen 4 und 6 sind eingeklammert, da sie ja zur Berechnung der Konstanten dienten. Man erkennt die gute Übereinstimmung bis auf den Wert der Versuchsreihe 7, der genau mit dem berechneten überein-

stimmt, wenn man annimmt, daß 1,63 ccm CO in dem Gemisch vorhanden waren, was der Angabe 1—3 ccm nicht widerspricht. Aus den errechneten Endausschlägen kann man ersehen, wie weit man bei diesen Versuchen von der Messung der direkt vergleichbaren, d. h. von der Durchströmungszeit unabhängigen Gesamtlichtmenge war.

Um ein Urteil darüber zu erlangen, ob es mit dieser Methode möglich sei, ohne Annahmen genügend genau auf die direkt vergleichbaren Endausschläge zu extrapolieren, wurden eine Reihe Versuche zur Erkennung der Abhängigkeit der Elektrometerausschläge von der Durchströmungszeit bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse einiger Messungen sind in den folgenden Tabellen sowie in den entsprechenden Kurventafeln wiedergegeben; t ist die Durchströmungszeit für 50 ccm Reaktionsgemisch.



Versuch 9.

9. 150 ccm CO
250 ccm G 3,08 Proz.
50 ccm enthalten:
18,78 ccm CO
0,963 ccm O_2
$T = 400°$

ccm	t	Δa beob.	Δa ber.
400	2^m	17	17,0
350	12	63	53
300	8	44	43,8
250	10	50	49,0
200	10	48	49,0
150	5	34	33,3
100	12	47	53
50	12	47	53
0	∞	—	92,4

10. 200 ccm CO
200 ccm G 2,70 Proz.
50 ccm enthalten:
25 ccm CO
0,675 ccm O_2
$T = 300°$

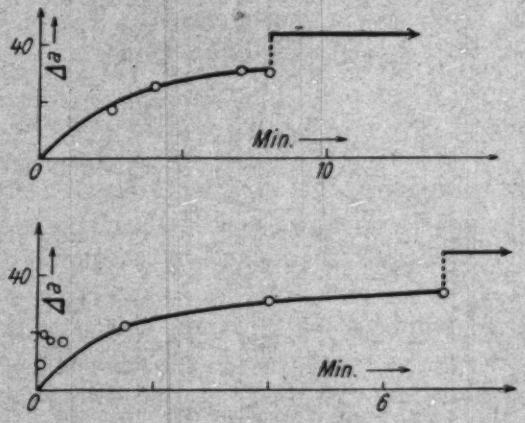
ccm	t	Δa beob.	Δa ber.
400	$2{,}5^m$	17	19,2
350	4	25	24,2
300	8	30	31,2
250	7	30	30,0
200	∞	—	43,5

11. 300 ccm CO
100 ccm G 1,93 Proz.
50 ccm enthalten:
33,3 ccm CO
0,322 ccm O_2
$T = 330°$

ccm	t	Δa beob.	Δa ber.
400	10″	18	—
350	1,5′	22	22
300	4′	30	30,9
250	7′	35	34,5
200	7′	34	34,5
150	1′	10	—
100	25′	17	10
0	∞	—	40,8

12. 350 ccm CO
50 ccm G 1,93 Proz.
50 ccm enthalten:
43,8 ccm CO
0,121 ccm O_2
$T = 330°$

ccm	t	Δa beob.	Δa ber.
400	7′	15	—
350	40′	15	12,1
300	25′	14	—
250	35′	14	—
200	5′	22	21,1
150	5′	21	21,1
100	∞	—	28,8



Versuch 10 und 11.

Die berechneten Werte sind nach derselben Formel, mit der die Versuche 1—8 berechnet sind und deren eigentliche Begründung später erfolgt, gefunden:

$$\Delta a = \frac{k_1 \cdot CO \cdot O_2}{1 + \frac{k_2 O_2}{t}}.$$

Den verschiedenen Temperaturen entsprechend ist:

für Versuch 9	$k_1 = 5{,}11$	Die Konstanten für Versuch 10 stimmen natürlich mit denen für die Versuche 1—8 überein.
	$k_2 = 9{,}86$	
für Versuch 10	$k_1 = 2{,}58$	
	$k_2 = 4{,}70$	
für Versuch 11 und 12	$k_1 = 4{,}50$	
	$k_2 = 5{,}8$	

Am deutlichsten zeigen die Kurvenbilder, daß die errechneten Δa mit den beobachteten bei einer Durchströmungszeit von 2—10 Minuten gut übereinstimmen. Bei längerer Durchströmungszeit konnten keine guten Meßresultate erwartet werden, da es ja nicht nur auf die Länge der Zeit ankommt, sondern vor allen Dingen auch auf die gleichmäßige Gasgeschwindigkeit, die bei sehr langsamem Gasstrom mit der benutzten Anordnung schlecht zu erreichen war.

Auch wenn t sehr klein wird, liegen die beobachteten Werte sehr unregelmäßig; daß sie alle über der errechneten Kurve liegen, erklärt sich zum Teil daraus, daß, nachdem die jedesmal 50 ccm Gas durch das Leuchtrohr geströmt waren, die letzten 2,5 ccm mit ihrer ganzen Lichtmenge wirkten und zwar bei einer höheren Temperatur, da das strömende Gas nicht ganz bis zur Temperatur des Leuchtrohrs erwärmt wird. Bemerken müssen wir noch, daß die Gasgeschwindigkeit innerhalb des Rohrs an verschiedenen Stellen verschieden war, weil das Schutzrohr des Thermoelements den Querschnitt des Rohrs beträchtlich verringerte, ganz abgesehen von der Verringerung der Geschwindigkeit durch Reibung in unmittelbarer Nähe der Wände. Wegen dieser Undefiniertheiten der Geschwindigkeit und der Temperaturen, bei denen man ohne Vergleich mit anderen Messungen nicht beurteilen konnte, wie weit sie auch die Kurven in den normalen Gebieten beeinflussen, wurde die Methode mit strömendem Gas zunächst verlassen und eine Versuchsanordnung für ruhendes Gas gewählt.

Die Methode bei strömendem Gas ist bei einiger Verbesserung wohl zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs ganz kurz nach Beginn der Reaktion geeignet, was bei schnellem Reaktionsverlauf sehr erwünscht ist.

C. I. Versuchsanordnung bei ruhendem Gas.

An Stelle des Leuchtrohrs bei den früheren Versuchen trat bei der neuen Anordnung die in Abb. 3 dargestellte Leuchtzelle. a ist das Leuchtgefäß selbst mit dem eingeschmolzenen Schutzrohr b für das Thermoelement; es hatte in den verschiedenen Ausführungen einen Fassungsraum von 25—35 ccm. Durch einen Schliff, der hier unvermeidlich war,

weil das Gefäß aus schwerer schmelzbarem Glas hergestellt wurde, ist das Leuchtgefäß einerseits mit dem Mischzylinder, andererseits mit einem Manometer *c* und mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Es konnte also bei geschlossenem Hahn *e* und geöffnetem *d*, das Leuchtgefäß bis zu einem bestimmten am Manometer *c* kontrollierbaren Druck leergepumpt werden; bei nun geschlossenem *d* konnte durch Öffnen von *e* ein bestimmtes Volumen Reaktionsgemisch in *a* eingelassen werden.

Geheizt wurde das Leuchtgefäß durch den Heizmantel *f*. Dieser wurde so hergestellt, daß auf eine passende Glasflasche Kupferfolie, sodann wenige Lagen dünnen Asbestpapiers, und

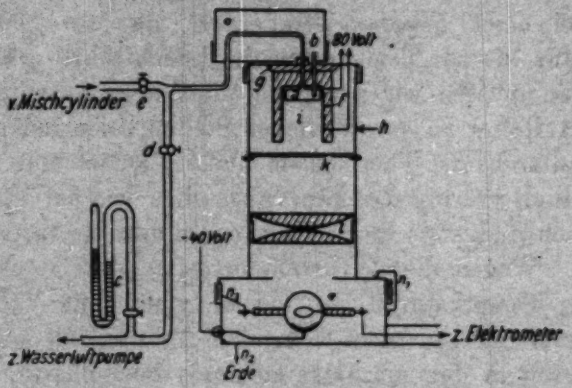


Abb. 3.

darauf eine durch besondere Isolierung verhältnismäßig enggewickelte Lage Manganindraht angebracht wurde; diese wurde dann mit mehreren Lagen starker nasser Asbestpappe umgeben; nach dem Trocknen und Festwerden wurde die als Leisten dienende Flasche herausgezogen, und das Leuchtgefäß mit Heizmantel mittels Gips *g* am Deckel des Weißblechkastens *h* befestigt. Bei senkrechter Stellung bildet sich im Raum *i* eine heiße Gasschicht, die eine nach Möglichkeit gleiche Temperatur innerhalb des Leuchtgefäßes halten soll.

Das im Leuchtgefäß entwickelte Licht fällt durch die zum Schutz angebrachte Glasplatte *k* und die Linse *l*, eine Kondensorlinse eines Projektionsapparats von 15 cm Durchmesser

und 10 cm Brennweite, auf die lichtelektrische Zelle m; die Linse ist so angebracht, daß sie auf der Rubidiumschicht ein Bild der Leuchtzelle entwirft. Die Schaltung der lichtelektrischen Zelle blieb dieselbe. Der ganze Blechkasten sowie die Schutzstreifen gegen Kriechströme an der lichtelektrischen Zelle waren durch n_1, n_2 und n_3 geerdet. Damit durch das Gaszuführungsrohr und das Schutzrohr b kein Licht eindringt, wurde der Pappkasten o angebracht.

An Stelle des Quadrantelektrometers konnte späterhin ein Wulfsches Einfadenelektrometer der Firma Günther & Tegetmeyer verwendet werden, dessen eine Influenzschneide auf + 80 Volt, die andere auf − 80 Volt aufgeladen wurde. Das Arbeiten mit diesem Instrument ist viel angenehmer, mußte doch bei dem Quadrantelektrometer, um die nötige Empfindlichkeit zu bekommen, eine lange Einstellungsdauer mit in Kauf genommen werden, während sich das Fadenelektrometer bei derselben Empfindlichkeit sofort einstellte; außerdem ist dieses Elektrometer gegen die kleinen Bewegungen ganz unempfindlich, denen ein Laboratoriumstisch in einem auch anderweitig benutzten Laboratorium ausgesetzt ist. Zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion wurde nur das Fadenelektrometer benutzt.

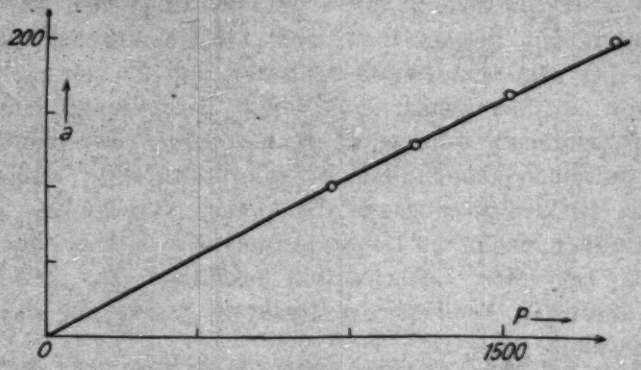
C. II. Messungen bei ruhendem Gasgemisch.

Einige Versuche waren der Reproduzierbarkeit der Erscheinung gewidmet. Die Hauptursachen, die eine genaue Messung erschweren, sind unter C. II. 3 im Zusammenhang dargestellt.

1. Um die Abhängigkeit der erhaltenen Lichtmenge von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer auch bei starker Variation dieser Konzentration unter direkt vergleichbaren Umständen zu finden, wurde so verfahren, daß zuerst eine Mischung M_1 von viel CO und wenig G ($= O_3 + O_2$) gemessen wurde; sodann wurde dem noch übrigen M_1 eine gemessene Menge des gleichen G aus dem Gasometer zugemischt, wieder gemessen usw. In den Tabellen ist diese Herstellungsweise angegeben, ferner bei jeder Mischung M die Zahl der ccm CO und der ccm G auf 100 ccm M. Das Produkt dieser beiden

Zahlen P liefert ein Maß für das Konzentrationsprodukt unabhängig davon, wie groß der Prozentgehalt an O_3 des benutzten Ozons ist, da der Prozentgehalt konstant ist.

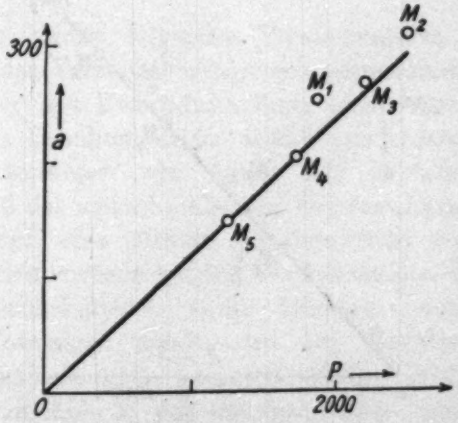
Die gefundenen Elektrometerausschläge sind in jedem Fall so gewonnen, daß die Ausschläge nach 1, 2 und nach 3 Minuten beobachtet wurden; diese drei Ablesungen ergaben den kleinen Gang des Elektrometers, hervorgerufen durch die nicht vollständige Isolation, und ließen die bis zu 1 Proz. des Ausschlags gehende Korrektion leicht berücksichtigen. In den folgenden Tabellen sind nur die so korrigierten Ausschläge angegeben.



Versuch 13.

					a	a/P	
13.	100 ccm CO . . .	M_1	25 CO	$P = 1875$	200,7	0,1070	
	300 ccm G 2,64 Proz.		75 G		200,3	0,1070	
	$T = 240°$ C				201,4	0,1074	
	300 ccm M_1 . . .	M_2	18,75 CO	$P = 1522$	164,5	0,1079	
	100 ccm G		81,25 G		162,7	0,1068	
	$T = 240°$				161,5	0,1060	
	300 ccm M_2 . . .	M_3	14,08 CO	$P = 1209$	129	0,1069	
	100 ccm G		85,9 G		127	0,1051	
	$T = 240°$				126,5	0,1048	
	300 ccm M_3 . . .	M_4	10,58 CO	$P = 945$	101	0,1069	
	100 ccm G		89,42 G		98,5	0,1041	
	$T = 240°$				94,3	0,0998	
					92,9	0,0983	
					83,8	0,0886	1 Stunde später gemessen
					82,2		
					82,4		

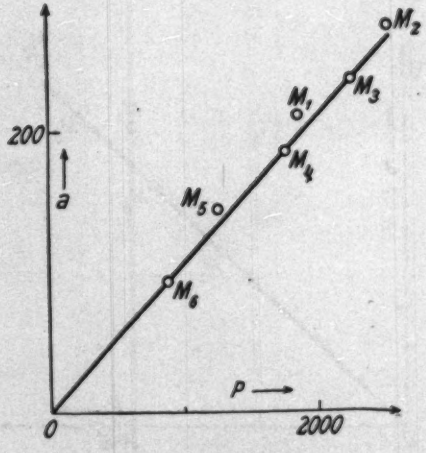
						a	$10a/P$
14.	300 ccm CO . . .	M_1	75	CO	$P = 1875$	116	0,619
	100 ccm G 2,10 Proz.		25	G		111	0,593
	$T = 245°$						
	300 ccm M_1 . . .	M_2	56	CO	$P = 2480$	157,5	0,635
	100 ccm G		43,8	G		156,1	0,63
	$T = 245°$						
	300 ccm M_2 . . .	M_3	42,2	CO	$P = 2440$	159	0,652
	100 ccm G		57,8	G		179,3	0,735
	$T = 245°$					182,3	0,748
						169,4	0,724
						182,3	0,748
	200 ccm M_3 . . .	M_4	28,1	CO	$P = 2020$	159,4	0,790
	100 ccm G		71,9	G		152,5	0,755
	$T = 245°$						
15.	300 ccm CO . . .	M_1	75	CO	$P = 1875$	236,1	0,1260
	100 ccm G 5,24 Proz.		25	G		250,5	0,1333
	$T = 245°$					255	0,1360
						259,0	0,1380
	200 ccm M_1 . . .	M_2	50	CO	$P = 2500$	319	0,1274
	100 ccm G		50	G		315	0,1260
	$T = 245°$					311,5	0,1245
	200 ccm M_2 . . .	M_3	33,33	CO	$P = 2220$	266,8	0,1200
	100 ccm G		66,67	G		265	0,1194
	$T = 245°$					267,9	0,1208
	200 ccm M_3 . . .	M_4	22,2	CO	$P = 1728$	205,4	0,1188
	100 ccm G		77,78	G		203,7	0,1177
	$T = 245°$					202,8	0,1174
	200 ccm M_4 . . .	M_5	14,75	CO	$P = 1258$	148,3	0,1188
	100 ccm G		85,25	G		148,7	0,1182
	$T = 245°$					148,5	0,1181



Versuch 15.

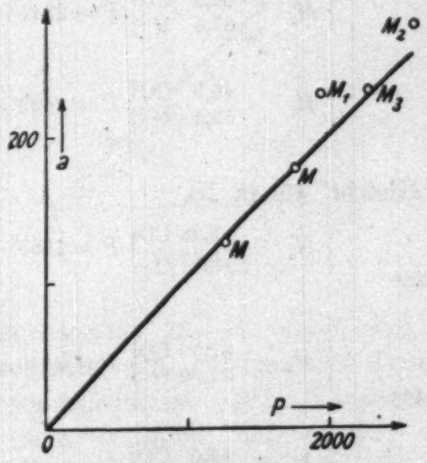
16. Vor dem Versuch Rohrsystem und Leuchtgefäß mit G in der Kälte und Wärme ausgespült.

					a	a/P
300 ccm CO . . .	M_1	75	CO	$P = 1875$	205	0,1094
100 ccm G 3,55 Proz.		25	G		216	0,1151
$T = 245°$					212,7	0,1131
					206,3	0,1101
					194,4	0,1038
					210,2	0,1122
200 ccm M_1 . . .	M_2	50	CO	$P = 2500$	276,1	0,1104
100 ccm G		50	G		275	0,1100
$T = 245°$					272	0,1088
200 ccm M_2 . . .	M_3	33,33	CO	$P = 2220$	237	0,107
100 ccm G		66,67	G		237,5	0,107
					238,6	0,1075
200 ccm M_3 . . .	M_4	22,22	CO	$P = 1728$	184,3	0,107
100 ccm G		77,78	G		185,4	0,107
					185,2	0,107
200 ccm M_4 . . .	M_5	14,75	CO	$P = 1258$	136	0,108
100 ccm G		85,25	G		135,7	0,108
					135	0,1075
200 ccm M_5 . . .	M_6	9,84	CO	$P = 885$	92,8	0,105
100 ccm G		90,16	G		93,5	0,1055
					94,1	0,1065



Versuch 16.

					a	a/P
17.	200 ccm M_1 . . .	M_2	50	CO	$P = 2500$	283,4	0,113
	100 ccm G		50	G		282,1	0,113
						282,1	0,113
	200 ccm M_2 . . .	M_3	33,33	CO	$P = 2220$	232	0,1045
	100 ccm G		66,67	G		238,9	0,1075
	200 ccm M_3 . . .	M_4	22,22	CO	$P = 1728$	181,6	0,105
	100 ccm G		77,78	G		181,1	0,105
						181,0	0,105
	200 ccm M_4 . . .	M_5	14,75	CO	$P = 1258$	129,4	0,103
	100 ccm G		85,25	G		129,0	0,103
						129,2	0,103



Versuch 17.

Bei den beiden folgenden Versuchsreihen sind mehrere Änderungen der Versuchsbedingungen vorgenommen, die jedoch den Charakter des Reaktionsverlaufs nicht wesentlich ändern. Es wurde als Leuchtgefäß ein Gefäß aus Quarz benutzt, das Quadrantelektrometer war durch das Einfadenelektrometer ersetzt, so daß der zeitliche Abstand zweier aufeinanderfolgender Messungen auf eine Minute herabgedrückt werden konnte, während bei den vorhergehenden Versuchsreihen dieser zeitliche Abstand durchschnittlich sechs Minuten betrug. Bei den folgenden Messungen spielt also der Reaktionsverlauf des kalten Gasgemischs eine geringere Rolle. Außerdem wurde der Hahn e in Abb. 3, der einzige Hahn, der während der Messungen gedreht werden mußte, bei dem also das Gas-

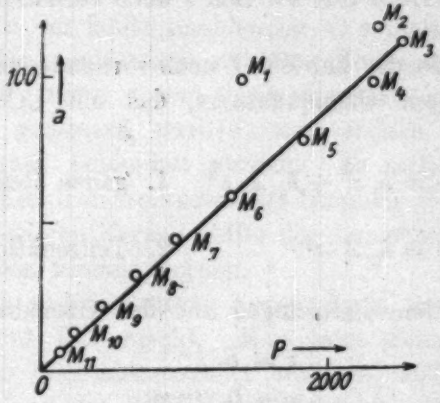
gemisch an frischen Schichten des Schmiermittels vorbeistrich, nicht wie bei den früheren Versuchen mit reinem Wollfett oder konzentrierter Schwefelsäure, sondern mit Phosphorpentoxyd geschmiert.

				a	$10a/P$
18. 500 ccm CO . . .	M_1	83,33 CO	$P = 1385$	91,2	0,659
100 ccm G		16,67 G		92,0	0,664
$T = 240°$				91,5	0,661
				91,2	0,659
				90,5	0,654
				90,0	0,650
				90,5	0,654
300 ccm M_1 . . .	M_2	62,5 CO	$P = 2345$	121,2	0,517
100 ccm G		37,5 G		119,5	0,510
				119,3	0,509
300 ccm M_2 . . .	M_3	46,9 CO	$P = 2490$	112,0	0,450
100 ccm G		53,1 G		115,5	0,465
				115,0	0,463

19. G ist das Gleiche wie in 18.

300 ccm CO . . .	M_1	83,33 CO	$P = 1385$	100,2	0,725
60 ccm G		16,67 G		99,0	0,712
$T = 240°$					
				118,0	0,505
300 ccm M_1 . . .	M_2	62,50 CO	$P = 2340$	120,0	0,513
100 ccm G		37,50 G		119,0	0,509
$T = 240°$				118,7	0,508
				112	0,450
300 ccm M_2 . . .	M_3	47,0 CO	$P = 2490$	112,5	0,452
100 ccm G		53,0 G		112,5	0,452
300 ccm M_3 . . .	M_4	35,3 CO	$P = 2284$	99,5	0,435
100 ccm G		64,7 G		99,7	0,436
195 ccm M_4 . . .	M_5	23,4 CO	$P = 1790$	79	0,441
100 ccm G		76,6 G		79,0	0,441
200 ccm M_5 . . .	M_6	15,6 CO	$P = 1315$	59,2	0,450
100 ccm G		84,4 G		59,4	0,451
				59,6	0,453
200 ccm M_6 . . .	M_7	10,4 CO	$P = 933$	41,1	0,441
100 ccm G		89,6 G		43,8	0,470
				45,2	0,483
200 ccm M_7 . . .	M_8	6,92 CO	$P = 645$	31,1	0,482
100 ccm G		93,1 G		31,3	0,486
200 ccm M_8 . . .	M_9	4,61 CO	$P = 440$	21,0	0,477
100 ccm G		95,4 G		21,05	0,477
				21,3	0,485

				a	$10a/P$
100 ccm M_9 . . .	M_{10}	2,80% CO	$P =$ 225	12,8	0,569
100 ccm G		97,7 G		12,0	0,534
				11,5	0,512
100 ccm M_{10} . . .	M_{11}	1,26% CO	$P =$ 124,5	6,5	0,522
82 ccm G		98,64 G		5,95	0,478



Versuch 19.

Die Versuchsreihen 13—19 zeigen, daß die beobachtete Lichtmenge ungefähr dem Produkt der Konzentrationen von CO und O_3 proportional ist. Beim Vergleich der erhaltenen Zahlen muß man beachten, daß es sich um sehr starke Variation des Verhältnisses, in dem die Reaktionsteilnehmer zugegen waren, handelt. Bei Versuch 19 z. B. ist die auf 1 O_3-Molekel kommende Anzahl CO-Molekeln am Anfang 390 mal so groß als am Ende der Versuchsreihe. Aber die auftretenden systematischen Abweichungen können nicht vernachlässigt werden. Zum Teil müssen diese Abweichungen den später zu besprechenden störenden Einflüssen zugeschrieben werden, vielleicht sind sie aber auch einem komplizierteren Reaktionsmechanismus zuzuschreiben.

Als einfache Annahme zur Erklärung des experimentellen Befunds möchten wir die folgende erwähnen: Ozon zerfällt, wie Warburg gezeigt hat, nach der 2. Ordnung und zwar zerfällt es bei den angewandten Bedingungen ohne Leuchten; geht nun diesem Zerfall eine andere Reaktion parallel, bei der sich ein Zwischenstoff aus Ozon und CO derart bildet,

daß 2 O_3-Molekeln mit 1 CO-Molekel reagieren, und ist die erhaltene Lichtmenge der gebildeten Menge dieses Zwischenstoffs proportional, so ergibt sich die Abhängigkeit der Lichtmenge vom Produkt der Anfangskonzentrationen:

Es sei die Anfangskonzentration des CO $= A$, die des $O_3 = B$.

z sei die Größe der zur Zeit t noch vorhandenen *gesamten* Ozonkonzentration.

y die Größe der zur Zeit t noch vorhandenen Ozonkonzentration *desjenigen* Ozonquantums, das mit CO reagiert, so hat man:

$$-\frac{dz}{dt} = k_1 z^2 + k_2 A \cdot z^2 \quad \text{1. ganze Reaktion}$$

$$-\frac{dy}{dt} = k_2 A \cdot z^2 \quad \text{2. Teilreaktion}$$

aus diesen beiden Gleichungen und den Grenzbedingungen:

$$z = B \,|^{t=0}$$

$$y = 0 \,|^{t=\infty}$$

folgt:

$$y = \frac{k_2 A \cdot B}{k_1 + k_2 A} \cdot \frac{1}{1 + B(k_1 + k_2 A)\, t}$$

und y_0, das heißt die Menge von Ozon (pro Volumeneinheit), die mit CO überhaupt reagiert:

$$y_0 = A \cdot B \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2 A} \cdot$$

Ist nun k_1 groß gegen k_2, so daß der Nenner konstant wird, so hat man das gewünschte Ergebnis. Ist $k_2 A$ gegen k_1 nicht zu vernachlässigen, so müßte bei größer werdender CO-Konzentration die gefundene Lichtmenge kleiner werden als die nach dem Konzentrationsprodukt berechnete. Tatsächlich trifft dies bei der Versuchsreihe 14 und anderen hier nicht mitgeteilten Versuchen zu, aber bei den übrigen Versuchsreihen liegen die Abweichungen gerade nach der entgegengesetzten Richtung. Das Verhalten bei Versuch 14 ist so zu erklären, daß das als Schmiermittel für die Hähne benutzte Wollfett bei jedem Einzelversuch eine etwa gleiche Menge O_3 unwirksam gemacht hat, was natürlich bei relativ kleinen O_3-Mengen prozentual mehr ausmacht.

Das entgegengesetzte Verhalten könnte man zunächst geneigt sein dem Umstand zuzuschreiben, daß vom Moment des Mischens bis zur Messung der ozonreichen Gemische immer eine längere Zeit als bis zur Messung der ozonarmen Gemische (die immer zuerst untersucht wurden, weil nur das spezifisch schwerere Ozon später zugemischt werden konnte) verstrichen ist. Hauptsächlich um von der verschieden großen Dauer der Reaktion in der Kälte unabhängig zu sein, wurde die Proportionalität der Lichtmenge mit dem Konzentrationsprodukt so geprüft, daß zuerst a ccm G (Ozongemisch) mit b ccm CO gemischt und gemessen wurden, und sodann b ccm G mit a ccm CO ebenso behandelt wurden. Es sollten die beiden so gefundenen Elektrometerausschläge einander gleich sein oder nach der abgeleiteten Formel sollte der Ausschlag bei größerer CO-Konzentration kleiner werden.

Eine etwas andere Prüfung besteht darin, daß man gleiche Volumina G und CO mischt. Man muß dann für ein bestimmtes G den Maximalausschlag erhalten, und ein weiterer Zusatz von G muß den Elektrometerausschlag kleiner werden lassen. Die letztere Probe haben wir in einer Reihe von Versuchen mit verschieden starkem G und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und stets bestätigt gefunden. Bemerkt muß werden, daß diese Probe etwas unempfindlich ist, da man, um eine Abnahme des Elektrometerausschlags um 1 Proz. zu erhalten, dem Reaktionsgemisch, wie eine kleine Rechnung zeigt, 11,1 Proz. des Gesamtvolumens an G zugeben muß.

Die Prüfung unter Konstanthaltung des Konzentrationsprodukts $A.B$ ergab systematische Abweichungen in dem schon in den Versuchen 15 bis 19 gefundenen Sinn.

Die Ergebnisse einiger Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten, wobei die Ausschläge a in der früheren Art berichtigt sind.

20.	500 ccm CO	a	100 ccm CO	a
	100 ccm G	228	500 ccm G	197
	$T = 247°$			

21. G ist dasselbe wie in 20, doch ist der Versuch am nächsten Tag ausgeführt:

100 ccm CO	a	500 ccm CO	a
500 ccm G	185	100 ccm G	230
$T = 246°$			

22.	200 ccm CO	T	a	400 ccm CO	T	a
	400 ccm G	200°	147,5	200 ccm G	205	161
		360°	165		306	193

23. a mit dem Fadenelektrometer gemessen:

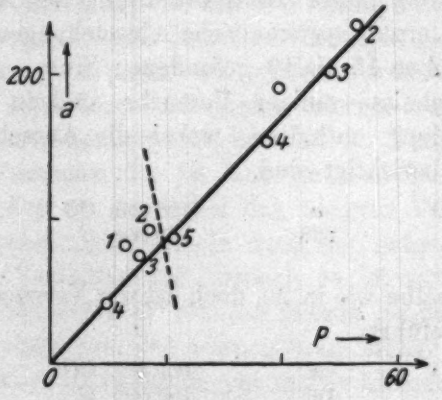
1.	500 ccm CO	a	2.	10 ccm CO	a
	10 ccm G	13,0		500 ccm G	5,0
	$T = 250°$			$T = 250°$	

3.	100 ccm CO	a
	100 ccm G	69,0
	$T = 250°$	

Die Abweichungen liegen, wie man sieht, systematisch in einer Richtung und werden, wie bei Versuch 23, unter Umständen sehr groß; so groß, daß von einer genäherten Gleichheit gar nicht mehr die Rede sein kann; andererseits muß man im Auge behalten, daß wenn in Versuch 23, 1. auf 1 Molekel CO n Molekeln O_3 kommen, dann in Versuch 23, 2. auf 1 Molekel CO 2500 n-Molekeln O_3 kommen, also eine sehr große Variation des Konzentrationsverhältnisses vorliegt.

2. Einfluss anderer Stoffe.

Da bisher dem Sauerstoff kein Einfluß auf die Reaktion zugeschrieben wurde und der Sauerstoff im Reaktionsgemisch nicht vermieden werden kann, war es von Interesse zu wissen, welchen Einfluß etwa indifferente Fremdgase auf die Reaktion haben, insbesondere Gase mit anderen spezifischen Wärmen und anderen optischen Eigenschaften. Als solche Gase wurden



Versuch 24—25.

Stickstoff und Kohlensäure untersucht. Es zeigte sich, wie aus den folgenden Versuchen und deren graphischer Darstellung hervorgeht, daß diese Gase ganz vorwiegend nur als indifferente Verdünnungsmittel wirken, daß also z. B. die Kohlensäure mit ihrer größeren spezifischen Wärme nicht etwa die Reaktionszentren schneller abkühlt.

					a	a/p
24.	200 ccm Luft mit H_2SO_4 und NaOH gewaschen 100 ccm CO 100 ccm G 2,23 Proz. $T = 245°$	M_1	25,0 Proz. CO 0,532 „ O_2 74,47 Proz. Indifferent	$p = 13{,}4$	78,9 81,8	5,9 6,1
	200 ccm M_1 . . . 100 ccm G . . .	M_2	16,7 Proz. CO 1,06 „ O_2	$p = 17{,}7$	91,4 90	5,16 5,08
	$T = 245°$		82,2 „ Ind.		90,8	5,13
	200 ccm M_2 . . . 100 ccm G . . .	M_3	11,1 Proz. CO 1,415 „ O_2	$p = 15{,}7$	72,5 73,2	4,62 4,66
			87,5 „ Ind.		73,7	4,70
	100 ccm M_3 . . . 100 ccm G . . .	M_4	5,55 Proz. CO 1,767 „ O_2	$p = 9{,}80$	40,1 40,0	4,1 4,08
			92,69 „ Ind.		40,0	4,08
25.	300 ccm CO . . 100 ccm G . . .	M_1	75 Proz. CO 0,532 „ O_2	$p = 40$	188,2 190,4 194,0	4,72 4,76 4,85
	$T = 245°$		24,3 „ O_2		193,4 191	4,84 4,77
	200 ccm M_1 . . . 100 ccm G . . .	M_2	50 Proz. CO 1,06 „ O_2 48,95 „ O_2	$p = 53{,}0$	231,0 231,2	4,36 4,36
	200 ccm M_2 . . . 100 ccm G . . .	M_3	33,33 Proz. CO 1,45 „ O_2 65,2 „ O_2	$p = 48{,}2$	201,2 199 198	4,17 4,14 4,11
	200 ccm M_3 . . . 100 ccm G . . .	M_4	22,2 Proz. CO 1,68 „ O_2 76,1 „ O_2	$p = 37{,}4$	154,5 154,5 153	4,13 4,13 4,10
	100 ccm M_4 . . . 100 ccm G . . .	M_5	11,1 Proz. CO 1,90 „ O_2 86,9 „ O_2	$p = 21{,}1$	86,9 86,4	4,12 4,09

					a	a/p
26.	200 ccm CO 100 ccm CO_2 300 ccm G $T = 245°$	M_1	2 Proz. CO 3 „ G	$p = 6$	162 164,4 164,0	27 27,4 27,35
		M_1 + einige ccm G			158	

				a	a/p
27.	300 ccm CO 300 ccm G $T = 245°$	3 Proz. CO. 3 „ G.	$p = 9$	250 251 250	27,8 27,9 27,8
28.	150 ccm CO 300 ccm G 150 ccm CO_2 $T = 245°$	1,5 Proz. CO 3 „ G	$p = 4,5$	124 123,2 123,2 123,2 123,0 114,1	27,6 27,6 27,4 27,4 wenig G dem Gemisch zugefügt mehr G dem Gemisch zugefügt

Wenn CO keinen Einfluß ausübt, muß der Ausschlag in Versuch 27 genau doppelt so groß sein als in Versuch 28. Ein Zusatz von G sowohl bei 26. als bei 28. muß den Ausschlag kleiner machen, wie es beobachtet wurde.

Daß auch Wasserdampf die Reaktion nicht wesentlich beeinflußt, wurde geprüft, indem zwischen Mischzylinder und Leuchtgefäß ein Glaszylinder von der Form, wie sie Abb. 4 zeigt, eingeschaltet wurde; der Zylinder stand in einem mit Toluol und fester Kohlensäure beschickten Leerwandbecher, so daß das Reaktionsgemisch vor der Reaktion auf — 80° C. abgekühlt wurde. Vergleichende Versuche mit und ohne Kühlung ergaben keine deutlichen Verschiedenheiten. Durch diese Versuche wird nicht nur die Geringfügigkeit des Einflusses von Wasserdampf bestätigt, sondern auch gezeigt, daß im Reaktionsgemisch keine Stoffe eine Rolle spielen, die bei — 80° C. schon flüssig oder fest sind (es müßte denn sein, daß sie in noch geringerer Konzentration an der Reaktion teilnähmen als ihrem Dampfdruck entspräche); es ist damit auch unwahrscheinlich, daß sich Molekeln mit einer größeren Anzahl von Atomen an der Reaktion beteiligen.

Auch ein Einfluß des Gefäßmaterials, aus dem das Leuchtgefäß bestand, konnte nicht bemerkt werden. Benutzt wurden Leuchtgefäße aus Glas und aus Quarz. Allerdings wurden keine genauen vergleichenden Versuche durchgeführt, weil sich das Reaktionsgemisch nicht so lange hält, als zum Einbau einer neuen Zelle nötig ist, weil ferner Form, Rauminhalt, Lichtabsorption und Stellung der Gefäße zur lichtelektrischen Zelle nicht unerhebliche Berichtigungen bedingt hätten; aber der Reaktionsverlauf im ganzen änderte sich nicht, und die Größe der Ausschläge entsprach den unter der Annahme der Einflußlosigkeit des Gefäßmaterials erwarteten. Von den schon mitgeteilten Versuchen sind die Versuche 18, 19, 22 und 23 im Quarzgefäß durchgeführt, alle anderen in Glasgefäßen. Bei den späteren Versuchen, die den zeitlichen Verlauf der Reaktion verfolgen, kam nur das Quarzgefäß zur Verwendung. Bei den auch benutzten höheren Temperaturen hätten Glasgefäße das Leerpumpen nicht mehr vertragen.

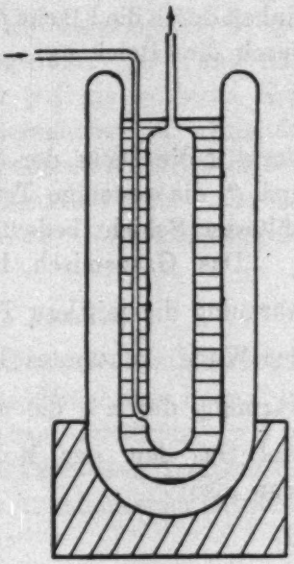


Abb. 4.

3. Störende Einflüsse.

a) Temperaturausgleich bei der Erwärmung des Reaktionsgemischs.

Wenn das kalte Reaktionsgemisch in das etwa 200° wärmere Leuchtgefäß strömt, braucht es einige Zeit, bis es die Temperatur der Gefäßwand angenommen hat. Während dieser Zeit findet die Reaktion nicht bei der gemessenen Temperatur statt, was natürlich Störung der Einfachheit bedingt. Einen genäherten Überblick über diesen Temperaturausgleich liefert die folgende Betrachtungsweise: Unter der Voraussetzung, daß die Erwärmung in der Hauptsache durch Wärmeleitung geschieht und der weiteren Voraussetzung, daß sich nach sehr kurzer Zeit die Temperaturverteilung so eingestellt hat, daß

sie gleichmäßig von der heißen Wand zur kältesten Schicht, die sich in etwa 1 cm Entfernung parallel zur Wand befindet, verläuft, das heißt unter der Voraussetzung, daß sich ein konstantes Temperaturgefälle sehr rasch einstellt, ist die pro Zeiteinheit durch die Fläche f strömende Wärmemenge dq/dt gegeben durch die Gleichung:

(1) $$\frac{dq}{dt} = k \cdot \frac{f}{d} \cdot \vartheta,$$

worin d die Dicke der Schicht, im betrachteten Fall $= 1$ cm, und ϑ die jeweilige Temperaturdifferenz zwischen Wand und kältester Schicht bedeutet.

Das Gasgemisch besitzt nun vor der betrachteten Erwärmung die mittlere Temperatur $T - \frac{\vartheta_0}{2}$ [(T = Temperatur der Wand) konstantes Temperaturgefälle!] und nach der Erwärmung durch q die mittlere Temperatur $T - \frac{\vartheta}{2}$. Wird ein Mol Gas mit der Molarwärme c ($= 5$) betrachtet, so hat man also:

(2) $$c \cdot \left(\frac{\vartheta_0}{2} - \frac{\vartheta}{2}\right) = q$$

oder

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{2q}{c}.$$

Dies in Gleichung (1) eingesetzt, gibt:

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot \frac{f}{d} \cdot \frac{2}{c}\left(\frac{c}{2} \cdot \vartheta_0 - q\right),$$

oder integriert und die Grenzbedingung $\vartheta = \vartheta_0|^{t=0}$ eingeführt:

$$1 - \frac{2q}{c\vartheta_0} = e^{-k \cdot \frac{f}{d} \frac{2}{c} t},$$

und mit Gleichung (2)

$$\vartheta = \vartheta_0 \cdot e^{-k \frac{f}{d} \cdot \frac{2}{c} t}.$$

k ist für Luft in C.G.S.-Einheiten zu 0,00005 bestimmt worden; $d = 1$ cm; f ist, da 1 Mol betrachtet wird, 22400 qcm; $c = 5$; $\vartheta_0 = 200°$.

Unter Einsetzung dieser Werte lautet die Gleichung in Briggsschen Logarithmen geschrieben:

$$\log \vartheta = 2{,}301 - 0{,}195\, t.$$

Nach t sec hat also die kälteste Schicht noch eine um ϑ^0 tiefere Temperatur:

$t =$	1	5	10	20 sec.
$\vartheta =$	128	20,7	2,24	0,025°.

Hervorheben möchten wir, daß die so berechneten ϑ den Unterschied der kältesten Schicht gegenüber der Wand darstellen, daß aber die Temperatur der weitaus größeren Gasmenge nach t sec bedeutend besser ausgeglichen ist, zumal die anderen Quellen der Wärmeübertragung unberücksichtigt blieben, vor allem die Wärmeerzeugung der Reaktion selbst, die bei raschem Reaktionsverlauf diesen Einfluß stark überkompensieren kann.

b) Wärmeerzeugung bei der Reaktion.

Beim Zerfall von 1 Mol Ozon werden nach den Messungen von St. Jahn[1]) bei Zimmertemperatur 34500 cal frei. Betrachtet man ein Reaktionsgemisch, das 1 Proz. Ozon enthält (und zwar im ganzen n Mol), so wird durch die Reaktion eine Temperaturerhöhung ϑ hervorgerufen, die sich unter Annahme einer mittleren Molarwärme von $\frac{5\text{ cal}}{\text{Mol}}$ berechnet nach:

$$n \cdot 100 \cdot 5 \cdot \vartheta = n \cdot 34500$$
$$\vartheta = 69^0.$$

Stellt man sich die Reaktion so vor, daß ein Sauerstoffatom jeder Ozonmolekel mit CO zu CO_2 verbrennt, so kommen zu der Reaktionswärme von 34500 cal noch 67700 cal Verbrennungswärme, woraus sich eine Temperaturerhöhung um $\vartheta = 204^0$ errechnet.

Wenn nun die Reaktion langsam genug verläuft, so kann der größte Teil der Reaktionswärme schon während der Reaktion abgeleitet werden, verläuft aber die Reaktion sehr rasch, so wird eine erhebliche Temperatursteigerung am Anfang der Reaktion die Folge sein. Nun verläuft die Reaktion, wie aus den später mitgeteilten Daten hervorgeht, bei höherer CO-Konzentration sehr viel rascher als bei geringerer, also wahrscheinlich auch bei höherer Temperatur. Diesem Umstand schreiben wir zum großen Teil die Abweichungen von der Proportionalität

1) St. Jahn, Zeitschr. f. anorg. Chem. 60. S. 337. 1908.

zwischen Lichtmenge und Konzentrationsprodukt zu und außerdem die mit steigender CO-Konzentration schlechter werdende Reproduzierbarkeit der Messungen.

c) Hahnfett.

Einen sehr unangenehmen Einfluß auf die Reaktion hat das nicht zu vermeidende Hahnfett. Es zeigte sich, daß die Meßresultate jedesmal, wenn eine neue Schmierung der Hähne und Schliffe hatte vorgenommen werden müssen, besonders inkonstant und die Ausschläge zu klein waren. Diese schädliche Einwirkung wurde größtenteils aufgehoben, wenn die Rohrleitungen längere Zeit hindurch mit hochprozentigem Ozon gefüllt waren und die Hähne dabei einige Male gedreht wurden. Besonders stark bemerkbar machte sich der in Abb. 3 mit *e* bezeichnete Hahn. Dieser mußte bei jeder Einzelmessung gedreht werden und bot dabei dem vorbeiströmenden Reaktionsgemisch jedesmal frische Schichten des Schmiermittels. Durch den häufigen Gebrauch wurde auch eine häufigere neue Schmierung bedingt, so daß bei diesem Hahn das Wollfett sehr bald durch konzentrierte Schwefelsäure ersetzt wurde. Schwefelsäure aber ist nicht zäh genug, um ohne besondere Vorsicht ein Vakuum von 12 mm Hg zu halten. Deshalb wurde späterhin als Schmiermittel durch kurzes Stehen an der Luft ein wenig feucht gewordenes Phosphorpentoxyd benutzt, das jeden Tag erneuert werden konnte, ohne die unangenehmen Begleiterscheinungen zu zeigen.

d) Abfall der O_3-Konzentration mit der Zeit.

Warburg[1]) hat für den Zerfall des Ozons durch seine Versuche die Formel

$$c = \frac{c_0}{1 + \beta \cdot t \cdot c_0}$$

bestätigt und für β bei 16° C. den Wert $5 \cdot 10^{-8}$ gefunden; dabei ist c und c_0 in g/cbm, und t in Minuten angegeben. Daraus ergibt sich, daß 5 prozent. (Volumprozente!) Ozon bei Zimmertemperatur 33 Stunden braucht, um 1 Proz. seiner Wirksamkeit einzubüßen. Denn

$$c_0 = 2144 \frac{g}{cbm} \cdot \frac{273°}{289°} \cdot \frac{5}{100} = 101{,}3 \frac{g}{cbm},$$

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. S. 1286. 1902; 13. S. 1080. 1904.

wenn also $$\frac{99}{100} c_0 = \frac{c_0}{1 + \beta \cdot t \cdot c_0},$$

so ist $$t = \frac{1}{99 \cdot \beta \cdot c_0} \text{ min.} = 33^h.$$

Das heißt, dieser Abfall der O_3-Konzentration ist außerordentlich gering. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Formel nur den Zerfall des Ozons als Gasreaktion ohne Wand- und sonstige Katalyse umfaßt. Die Zerfallsgeschwindigkeit in den benutzten Apparaturen war stets bedeutend größer, jedoch klein genug, um Korrektionen an den Messungen überflüssig zu machen. Wenn die Ozonkonzentration am Ende einer Versuchsreihe stark abgenommen hatte, wurde diese verworfen.

e) Änderung des Reaktionsgemischs mit der Zeit.

Sehr viel stärker war die zeitliche Änderung des Reaktionsgemischs. Diese Änderung ist noch besonders störend dadurch, daß sie nicht nur viel rascher vor sich geht, sondern auch je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs und der Temperatur stark verschieden ist, so daß eine einfache Korrektion durch Extrapolation nicht angebracht erschien. Im folgenden sind einige sich auf längere Zeit erstreckende Beobachtungen angeführt, die die Größenordnung dieser Änderung erkennen lassen.

28.	10,55 Proz. CO 2,36 „ O_2 87,1 „ O_2	El. Ausschl. nach 1^h „ 17	98,5 83 12,0
	22,2 „ CO 2,45 „ O_2 75,3 „ O_2	El. Ausschl. nach $17{,}5^h$	170,5 85
	100 ccm CO 500 „ *G*	El. Ausschl. nach 17^h	25,6 10
	500 „ *G* 100 „ CO	El. Ausschl. nach 2^h	65,0 56,2

Reaktionsgemische mit relativ kleiner Ozonkonzentration zerfielen sehr rasch, während sich Gemische mit mehr Ozon besser hielten. Bemerken möchten wir noch, daß diese Zahlen nicht direkt vergleichbar sind, da die Versuche bei verschiedener Zimmertemperatur durchgeführt sind. Der zeitliche Abfall auch bei Zimmertemperatur in kürzeren Zeiten ist an den Tabellen des nächsten Abschnitts deutlich zu erkennen.

f) Andere Sauerstoffmodifikationen O_4 usw.

Hauptsächlich durch Untersuchungen von Harries[1]) ist es wahrscheinlich gemacht worden, daß im Ozon außer O_2 und O_3 noch andere Modifikationen des Sauerstoffs vorhanden sind. Für den Fall, daß zwei oder mehr dieser Modifikationen unter Lumineszenz reagieren, was allerdings durch die Beobachtung des einheitlichen Spektrums unwahrscheinlich ist, würde die Störung der Einfachheit der Reaktion eine entsprechende Störung der gemessenen Lichtmenge nach sich ziehen.

g) Trägerbildung.

Die Frage, ob die Bildung von Elektrizitätsträgern den Verlauf der Reaktion beeinflußt und ob eine Trägerbildung bei der Reaktion mit CO eindeutig mit der Reaktion verknüpft ist, wurde bis jetzt experimentell noch nicht weiter verfolgt.

4. Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Die Messung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion konnte so erfolgen, daß nach dem Anheizen, Ausspülen und Evakuieren des Leuchtgefäßes die Erdung des Elektrometers (durch R in Abb. 1) aufgehoben wurde; dann wurde (durch Hahn e in Abb. 2) das Reaktionsgemisch ins Leuchtgefäß gelassen und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach 10 sec wurde mittels des Ausschalters S (in Abb. 1) das Elektrometer von der lichtelektrischen Zelle abgeschaltet, worauf die Ablesung des nun ruhenden Elektrometerfadens vorgenommen werden konnte. Nach erfolgter Ablesung wurde der Ausschalter wieder geschlossen, um wieder geöffnet zu werden, wenn die Stoppuhr 20 sec anzeigte usw.

Die zuerst untersuchte Reaktion, bei der gleiche Volumenteile CO und G benutzt wurden, ging sehr genau nach 2. Ordnung, d. h. der Elektrometerausschlag ließ sich durch die Gleichung darstellen:

$$a = \frac{a_\infty}{1 + \frac{b}{t}},$$

wobei b eine Konstante ist, die angibt, nach welcher Zeit die Hälfte der Lichtmenge emittiert ist.

---

1) C. Harries, Ber. d. d. Chem. Ges. 45. S. 936. 1912.

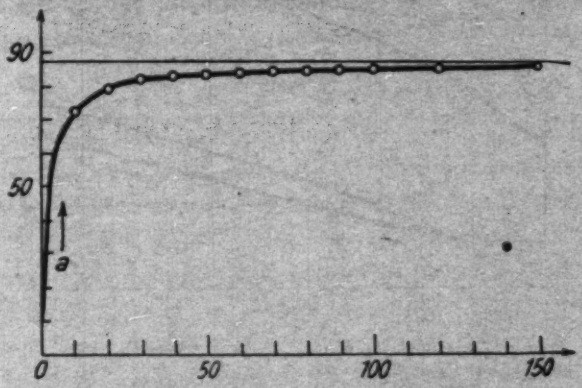
Schreibt man die Gleichung so:

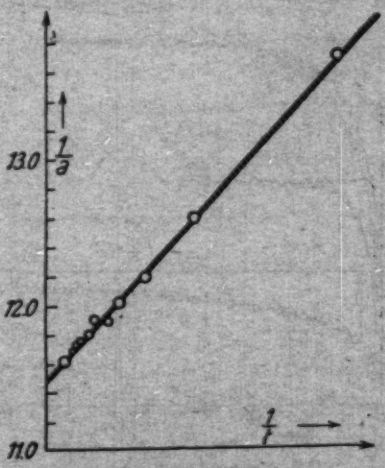
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{b}{a_\infty} \cdot \frac{1}{t},$$

so sieht man sofort, daß die graphische Darstellung eine gerade Linie geben muß, wenn man als Abszisse die reziproken Zeiten und als Ordinaten die reziproken Elektrometerausschläge aufträgt; der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt die Konstante a_∞; außerdem machen sich bei dieser Darstellung Abweichungen sofort bemerkbar.

29. $\left.\begin{matrix} 100 \text{ ccm } CO \\ 100 \quad " \quad G \end{matrix}\right\} T = 200°.$

sec.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150
a beob.	78	79,5	82,0	83,0	83,9	84,2	84,7	85,0	85,1	85,2	85,5	86,0
a ber.	78,0	79,4	81,8	83,0	83,8	84,3	84,7	85,0	85,2	85,4	85,6	86,1





Versuch 29.

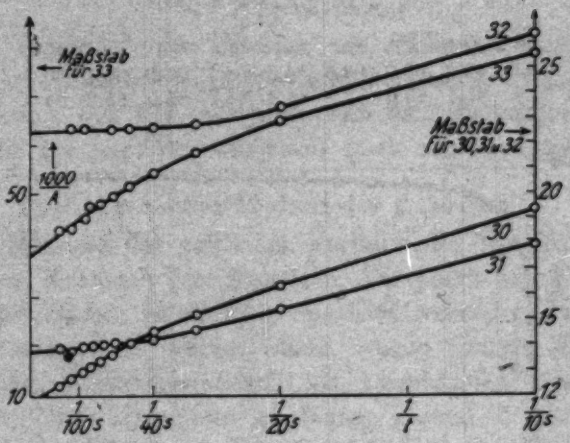
a ber. ist dabei nach der Formel

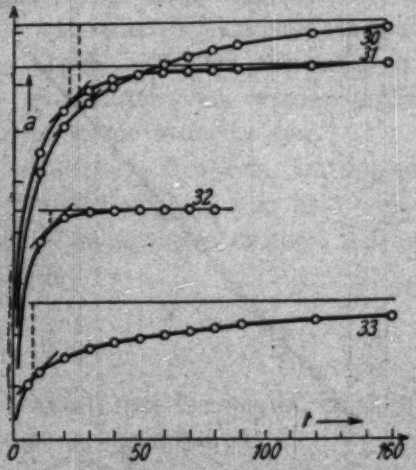
$$a = \frac{87{,}0}{1 + \frac{1{,}92}{t}}$$

gewonnen.

$a_\infty = 87{,}0$ ist der graphischen Darstellung entnommen.

30. 200 ccm CO
400 G
$T = 180°$.





Versuch 30—33.

sec	20m	26m	30m	40m	50m
10	52,1	51,5	49,7	45,0	43,0
20	61,0	60,0	57,8	52,5	50,5
30	65,9	64,9	62,5?	57,1	55,0
40	69	68,0	—	60,0	57,8
50	71,4	70,0	67,6	62,0	59,8
60	73,0	71,8	69,1	63,6?	61,0
70	74,8	73,0	70,3	64,8	62,0
80	76,0	74,0	71,6	65,6	62,9
90	77,0	75,0	72,2	66,7	63,75
120	79,0	76,8	74,1	68,4	65,1
150	80,2	77,8	75,7	69,6	66,0

Die in der ersten Zeile der Tabelle angegebenen Zeiten bedeuten die Zeit des Versuchsbeginns, gerechnet von der Zeit der Herstellung des Reaktionsgemischs an.

31. 400 ccm CO, 200 G (wie in 30) $\}$ $T = 180°$.

sec	5m	10m	15m	30m	40m	45m	50m	4h 20m	4h 25m
10	57,5	55,7	54,8	53,8	51,2	49,0	48,5	36,4	35
20	67,0	64,4	63,0	61,9	59,8	57,0	56,2	43,0	41,8
30	71,0	68,2	66,5	65,3	—	60,0	59,7	45,7	44,7
40	72,0	70,0	68,0	67,0	64,8	61,8	61,0	46,9	46
50	73,9	71,0	68,8	67,8	65,2	62,3	61,9	47,2	46,5
60	—	71,3	69,1	68,1	65,9	62,8	62,1	47,6	47,0
70	74,8	71,7	69,2	68,3	66,1	63,0	62,4	47,8	47,1
80	75,0	71,9	69,3	68,6	66,1	63,1	62,7	47,9	47,15
90	75,1	72,0	69,4	68,8	66,1	63,2	62,9	47,95	47,25
120	75,8	72,6	69,7	69,0	—	63,3	63,0	48,1	47,9
150	75,95	72,5	69,75	69,0	—	63,3	63,0	48,1	47,9

32. 500 ccm CO, 100 G (wie 31) $\}$ $T = 180°$.

sec	3m	8m	13m	18m
5			29,9	31
10	38,7	37,9	37,4	37,5
20	43,7	42,6		42,7
30	45,1	43,9	44,0	43,9
40	45,8	44,0	44,3	44,2
50	45,9	44,1	44,3	44,3
60	46,0	44,1		44,3
90	46,0	44,0		44,3
120	45,9	44,0	44,7	
150	45,9			

33. 100 ccm CO
500 *G* (wie 32) } $T = 180°$.

sec	12m	47m	1h 12m	1h 47m	17h 1m	17h 6m
5	10,5	10,0	8,9	8	2,8	2,0
10	12,9	12,0	11	10,3	3,2	3,0
20	15,4	14,7	13,5	12,9	4,8	4,1
30	17,1	16,8	15,0	14,5	5,8	5,1
40	18,4	17,4	16,2	15,7	—	5,9
50	19,2	18,2	17,1	16,4	6,9	6,4
60	20,0	19,0	17,9	17,0	7,1	6,9
70	20,8	19,8	—	17,8	7,6	7,1
80	21,1	20,05	19,0	18,1	—	7,5
90	21,8	20,6	19,3	18,7	8,0	7,8
120	22,8	21,8	20,2	19,7	8,8	8,2
150	23,2	22,4	21,0	20,0	9,05	—

34. 100 ccm CO
500 *G* (neu) } $T = 180°$.

sec	7m	12m
5	20,7	—
10	—	24,0
20	27	27,2
30	29,2	29,8
40	31	31,2
50	32,3	32,4
60	33,5	33,3
70	34,4	—
80	35,2	34,9
90	36,0	35,3
120	37,8	36,8
150	39,0	37,2

35. 500 ccm CO
100 *G* (wie in 34) } $T = 180°$.

sec	4m	9m	2h 19m	2h 24m	
10	54,5	53,4	41,1	46?	Bei 2h 19m ist die Temperatur fraglich.
20	62,3	61,2	48,1	53,1	
30	65,0	64,0	50,3	55,3	
40	66,0	65,0	51,0	56,1	
50	66,2	65,0	51,0	56,2	
60	66,25	65,0	50,9	56,2	
70	—	65,0	50,9	56,2	
80	—	65,0	—	—	
90	—	64,9	—	—	

36. 200 ccm CO
100 G (wie 35) } $T = 180°$.

sec	14m
10	50,5
20	60,0
30	64,0
40	66,1
50	67,2
60	67,9
90	68,0

37. 100 ccm CO
100 G (wie 36).

sec	5m	13m	20m
10	45,9	44	44,0
20	54,0	52,8	52,2
30	58,2	57,7	56,9
40	61,1	—	59,3
50	63,0	62,0	—
60	63,9	63,2	62,0
90	—	65,0	63,9
120	—	65,0	64,0

38. 500 ccm CO
100 G (wie 37).

sec	5m	17m	33m
10	49,1	47,6	64,0
20	56,1	54,9	64,0
30	58,2	57,0	64,0
40	59,0	57,0	64,0
50	59,0	—	64,0
60	59,0	57,0	64,0
	$T = 180°$		$T = 205°$

39. 50 ccm CO
300 G (neu) } $T = 180°$.

sec	8m	11m	15m
10	40,8	41,5	40,3
20	43,2	44,0	43,0
30	45,0	45,5	44,7
40	46,0	46,6	46,0
60	47,8	48,1	48,0
90	49,4	50,0	49,7
120	50,8	51,0	51,0

40. 50 ccm CO
250 G } $T = 180°$.

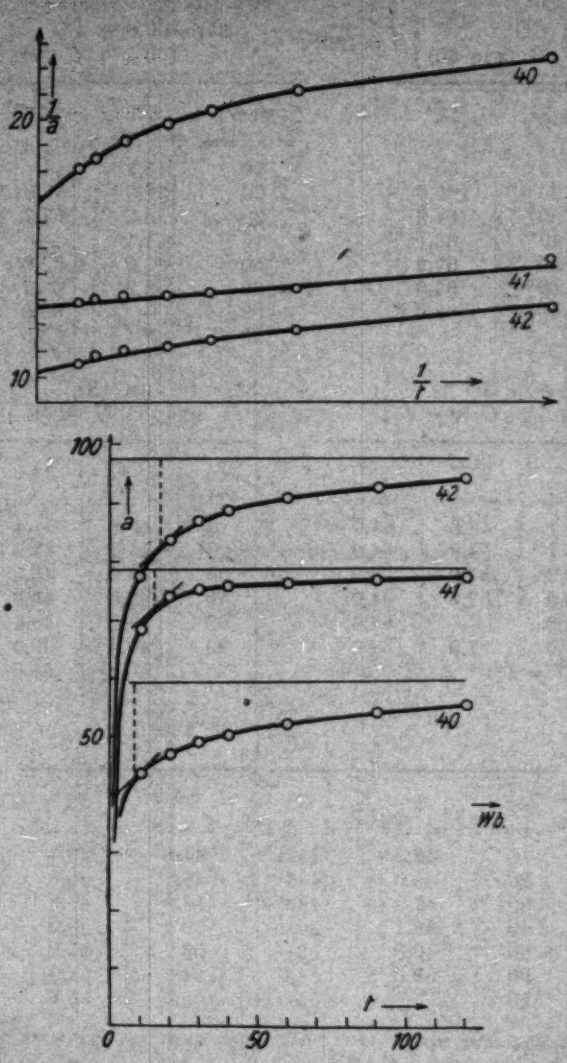
sec	3m	5m	9m	12m
10	42,2	44,0	44,0	43,7
20	45,0	47,0	46,9	46,8
30	47,0	49,0	48,9	48,8
40	48,1	50,2	50,2	50,0
60	50,0	52,0	52,2	52,0
90	52,0	54,0	54,2	54,0
120		55,0	55,3	55,2

41. 350 ccm CO
50 G (wie 40) } $T = 180°$.

sec	3m	6m	11m
10	67,2	68,2	68,4
20	73?	73,8	73,8
30	74,0	75,1	75,0
40	74,3	75,8	75,3
60	74,9	76,2	75,9
90	75,0	76,8	76,0
120	75,2	77,0	76,0

42. 100 ccm CO
100 G (wie 41) } $T = 180°$.

sec	2m	6m	19m $T = 240°$
10	78,0	77,8	113,0
20	85,0	84,0	113,8
30	88,0	87,0	114,4
40	90,0	89,0	115,0
60	92,4	91,0	116,4
90	94,0	92,9	117,0
120	95,0	94,0	118,8



Versuch 40—42.

Wird der Verlauf nach der 2. Ordnung angenommen, also

(1) $$\frac{da}{dt} = k \cdot (a_\infty - a)^2$$

oder

(2) $$a = \frac{a_\infty}{1 + \frac{1}{a_\infty k t}}$$

gesetzt, so ist sofort klar: die Abhängigkeit der Konstanten a_∞, des Endausschlags, von den benutzten Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist die in Abschnitt C. II. 1 näher verfolgte; das heißt a_∞ ist genähert dem Produkt $A \cdot B$ der Anfangskonzentrationen von CO und O_3 proportional. Wenn diese Forderung bei den letzten Versuchen schlechter stimmt, so liegt das hauptsächlich daran, daß die Reaktion bei der tieferen Temperatur von 180° sehr temperaturempfindlich ist, und eine höhere Temperatur für diese Versuche deswegen nicht gewählt wurde, weil dabei die Reaktion viel schneller verläuft, so daß zu ihrer zeitlichen Verfolgung die Meßmethode für bedeutend kleinere Zeiten ausgebildet werden müßte.

Es fragt sich noch, wie sich die Konstante k bei Änderung der Konzentration verhält. Würde man die Annahme machen, daß die Reaktion wie in C. II. 1 dargestellt verläuft, und daß das Leuchten mit der Teilreaktion verbunden wäre, oder daß die auf die Teilreaktion folgende Leuchtreaktion sehr schnell verläuft, so hätte man in der dortigen Bezeichnungsweise:

$$a = y_0 - y = A \cdot B \frac{k_2}{k_1 + k_2 A} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{B(k_1 + k_2 A)t}}.$$

Das heißt aber, ein Reaktionsgemisch mit größerer O_3-Anfangskonzentration müßte [$(k_1 + k_2 A)$ muß ja genähert als konstant angesehen werden] rascher reagieren. Ein Blick auf die graphische Darstellung zeigt jedoch, daß gerade das Gegenteil der Fall ist.

Die Vorstellung, die sich danach ergibt, ist die, daß durch die erwähnte Teilreaktion ein Zwischenstoff gebildet wird, der nun seinerseits bei weiterer Reaktion Licht emittiert, und zwar muß diese Folgereaktion im Vergleich zur Teilreaktion langsam verlaufen, da die entgegengesetzte Annahme zu dem vorhin erwähnten Widerspruch führt. Die Untersuchung des Gangs von k kann also zur Aufklärung der Leuchtreaktion führen.

Die Gleichung, die dieser Annahme entspricht, lautet

$$\frac{da}{dt} = k_3 (a_\infty - a)^2 \cdot A^n.$$

Der Faktor A^n kann hinzukommen, weil A (die Anfangskonzentration von CO), auch wenn bei der Teilreaktion CO

verbraucht wird, genähert konstant bleibt, da abgesehen von extremen Fällen die benutzte Molzahl von CO bedeutend größer war (etwa 30 mal so groß) als die im gleichen Volumen enthaltene Molzahl von O_2. Ein Faktor B^n kann dagegen nicht in Frage kommen, da O_2 schon in der der Annahme gemäß schneller verlaufenden Teilreaktion verbraucht wird. Die Zahl n müßte positiv und ganzzahlig sein. Es müßten die experimentell gefundenen Konstanten k der Beziehung entsprechen:

$$k_3 \cdot A^n = k,$$

wobei k_3 eine auch von den gewählten Konzentrationen unabhängige Konstante wäre.

Zur Bestimmung der Konstante k wurde a_∞ aus den graphischen Darstellungen $(1/a, 1/t)$ entnommen und als Asymptoten in die Darstellungen (a, t) eingetragen. An die Kurven wurden unter 45° Tangenten gezogen; der Abstand des Berührungspunkts von der Asymptote ist dann $\alpha = a_\infty - a$; $\frac{da}{dt}$ ist in diesem Punkt $\frac{1}{2}$, also $k = \frac{1}{2\alpha^3}$ (α sind die gestrichelten Strecken).

Ein den Bedingungen entsprechender Exponent n läßt sich aus den beobachteten k nicht finden, außer wenn man für die beobachteten k sehr weite Fehlergrenzen zuläßt. k ist allerdings sehr stark temperaturabhängig, und die in C. II. 3 besprochenen störenden Einflüsse machen sich in besonders hohem Maß an dieser Konstanten geltend, aber trotzdem das gesuchte n positiv ausfällt, ist es fraglich, ob diese einfachste von den versuchten Erklärungen den experimentellen Befund vollständig zu umfassen vermag. (Versuche, bei denen dem Gasgemisch, das schon einmal reagiert hat, neuerdings O_2 zugemischt würde, könnten wohl Aufschluß über den Verbleib von CO geben; jedenfalls entsteht, wie festgestellt wurde, CO_2 gar nicht oder nur in äußerst geringer Menge.)

Es ist noch die Frage, ob man überhaupt noch für die Leuchtreaktion die 2. Ordnung annehmen soll, zumal die graphische Darstellung $(1/t, 1/a)$ keine geraden Linien liefert. Unserer Ansicht nach lassen sich die Abweichungen von der Geradlinigkeit vollständig durch die störenden Einflüsse (C. II. 3)

erklären. Denn wenn die Reaktion sehr schnell verläuft, kann die anfangs schnell entwickelte Reaktionswärme nicht rasch genug abgeleitet werden, es tritt am Anfang Temperaturerhöhung ein, die Reaktion verläuft anfangs zu rasch, die Kurven ($1/t$, $1/a$) müssen konkav sein. In der Tat verläuft die Reaktion bei großer CO- und kleiner O_3-Konzentration rasch und dabei sind die Kurven konkav. Wenn aber die Reaktion langsam verläuft, so ist Zeit zur Erwärmung des Reaktionsgemischs nötig, die Reaktion muß anfangs zu langsam gehen, die Kurven müssen konvex verlaufen, wie es auch beobachtet wurde.

5. Temperaturabhängigkeit.

Es ist natürlich schwer möglich, die Temperaturabhängigkeit der Konstanten k_1, k_2 und k_3 zu erfassen, wo vor allen Dingen k_3 so schwer zugänglich ist. Wir können deshalb nur einige diesbezügliche Versuchsreihen bringen.

Mit steigender Temperatur nimmt der Elektrometerausschlag zuerst zu und wird bei noch höherer Temperatur wieder kleiner. Dieses Abnehmen bei höherer Temperatur entspricht der geringeren Füllung des Leuchtgefäßes durch eben die Temperaturerhöhung. Man kann also sagen, der Ausschlag steigt für die gleiche Menge zu einem Grenzwert. Außerdem steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur, so daß die Ausschläge nach kurzer Zeit konstant werden. Bei hohen Temperaturen freilich ist ein weiterer Gang zu beobachten, der jedoch durch die da schon merkliche schwarze Strahlung verursacht wird und auch ohne Reaktion vorhanden ist.

43. 200 ccm CO
200 ccm O

sec	400°	300°	230°	180°	397°
10	64,1	86,7	85,0	20,0	68,7
20	64,8	86,8	87,0	26,5	69,0
30	65,1	87,1	88,0	31,0	69,6
60	66,7	88	89,7	39,0	71,6
90	68	89,5	90,9	44,0	73,1
120	69,1	90,7	92,0	47,0	74,5

44. 500 ccm CO
100 ccm *G*

sec	400°	400°	400°	175°	175°	175°	220°	220°	300°	285°	290°
10	48,2	48,0	49,2	36,0	38,2	38,0	67,5	64,8	71,3	68,1	70,9
20	48,2	48,0	49,4	45,0	42,1	46,2	67,5	64,8	71,4	68,1	70,8
30	48,3	48,0	49,6	49,0	47,0	50,0	67,5	64,9	71,4	68,1	70,8
40	48,5	48,1	49,9	51,5	49,4	51,8	67,6	64,9	71,6	68,1	70,8
50	—	48,3	50,0	52,8	51,0	52,8	67,5	—	—	—	—
60	49,0	48,6	50,1	53,5	52,0	53,0	67,4	65,0	71,7	68,2	70,8
90	49,4	49,0	50,9	54,3	53,1	53,8	67,3	64,95	—	—	—
120	50,0	49,5	51,3	54,3	53,6	53,4	—	—	—	—	—

45. 100 ccm CO
500 ccm *G*

sec	405°	405°	320°	310°	305°	240°	240°	230°	200°	180°
10	29,9	29,9	41,4	42,0	42,4	44,0	42,0	39,0	25,9	7,9
20	30,0	30,0	—	42,3	42,9	45,7	44,0	41,1	28,7	9,8
30	31,0	31,1	42,1	42,9	43,2	46,6	45,0	42,4	30,4	11,0
40	31,8	32,0	42,8	43,4	43,9	47,2	45,8	43,1	31,9	12,0
60	33,0	33,2	43,4	44,2	44,8	48,5	47,0	44,8	33,6	13,9
90	—	—	44,5	45,6	46,0	50,0	48,9	46,0	35,2	15,6
120	—	—	45,3	—	47,0	51,4	50,0	47,5	—	17,0

D. Schluß. Ergebnisse analoger Untersuchungen. Zusammenfassung.

Anhaltspunkte zur theoretischen Deutung können vielleicht auch die Ergebnisse analoger Arbeiten geben. In dieser Hinsicht kommen die eingehenden Untersuchungen der Phosphoreszenzerscheinungen, die hauptsächlich von Herrn Lenard und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurden, und eine kürzlich erschienene Arbeit von Herrn E. v. Angerer über den zeitlichen Verlauf des N_3-Zerfalls in Betracht.

Das bei der Phosphoreszenz gefundene einfache Gesetz der konstanten Lichtsummen[1]), das heißt die Unabhängigkeit der gesamten Lichtmenge von der Geschwindigkeit, mit der das Licht emittiert wird, also die Unabhängigkeit von der Temperatur, wurde bei allen Betrachtungen für die leuchtende Teilreaktion als gültig vorausgesetzt, bei der Gesamtreaktion

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. 1912. A. 5. Abh.

wird dann dieses Gesetz durch eine Vorreaktion oder durch besonders starke Tilgung verdeckt. Für den zeitlichen Verlauf wird bei der Phosphoreszenz ein Abklingen nach einer Exponentialfunktion angenommen[1]), also eine Reaktion nach erster Ordnung, wobei Lichtzentren verschiedener Größe angenommen werden müssen. Die Annahme von Zentren verschiedener Dauer ist bei der Phosphoreszenz natürlich berechtigt, da sie dort eine Reihe anderer Beobachtungen zu erklären imstande ist, beim Ozonleuchten würde sie dagegen eine so große Zahl gleichzeitig verlaufender Reaktionen bedingen, als die Zahl der verschiedenen Zentrendauern betrüge, was eine sehr große Zahl von Konstanten in die mathematische Darstellung bringen würde, die vorläufig durch keine unabhängigen Beobachtungen gestützt werden könnten.

Wir möchten also von der Reaktion nach zweiter Ordnung nicht abgehen, zumal Herr E. v. Angerer[2]) für den N_3-Zerfall eine Reaktionsordnung von recht genau 2. Ordnung gefunden hat.

Darauf möchten wir noch hinweisen, daß bei den benutzten Vorstellungen immer vorausgesetzt wurde, daß die emittierte Lichtmenge nur dem Umsatz eines (eventuell durch Vorreaktionen gebildeten) Stoffs proportional; denkt man sich aber den Umsatz des Stoffs bei Gleichgewichtskonzentrationen durchgeführt, so ist dabei die Arbeitsgröße Null, die emittierte Lichtmenge, die doch sicher eine Arbeitsgröße enthält, soll aber der Annahme gemäß ihre frühere Größe behalten. Versuche jedoch, die emittierte Lichtmenge der beim Umsatz freiwerdenden Arbeitsgröße proportional zu setzen, führten nicht zur Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der Arbeit kann so zusammengefaßt werden:

1. Ozon für sich allein zeigt beim Zerfall bei Temperaturen bis 400° kein deutlich sichtbares Leuchten und emittiert keine Strahlung, die, nachdem sie Glas und Luft passiert hat, auf die lichtelektrische Rubidiumzelle einwirkt.

---

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. 1912. 12. Abh.
2) E. v. Angerer, Phys. Zeitschr. 22. S. 97. 1921.

2. Ein Gemisch von Ozon mit Kohlenoxyd liefert bei erhöhter Temperatur Lumineszenz, die bei etwa 200° C. sehr deutlich ist.

3. Die emittierte Lichtmenge ist genähert dem Produkt der Anfangskonzentrationen von CO und O_3 proportional, unabhängig vom Vorhandensein indifferenter Gase wie N_2 und CO_2.

4. Das Abklingen der Lumineszenz erfolgt genähert nach der zweiten Ordnung.

5. Mit erhöhter Temperatur steigt die Lichtmenge anscheinend zu einem Grenzwert.

(Eingegangen 30. März 1922.)

12. *Über mit seltenen Erdmetallen aktivierte Magnesiumsulfidphosphore. Experimentalstudie;* von *Erich Tiede und Arthur Schleede.*

In einer im Jahre 1912 im radiologischen Institut der Universität Heidelberg unter Herrn Lenards Leitung ausgeführten Dissertation[1]) von Herrn J. Hirsch werden im Anhang einige CaS- und SrS-Phosphore beschrieben, bei denen an Stelle der sonst zur Aktivierung benutzten Schwermetallspuren geringe Mengen von seltenen Erden zur Wirkung kommen. Die Emission dieser mit orangefarbigem und grünem Licht dauernd und intensiv nachleuchtenden Proben bestand zum größten Teil aus wenigen starken und scharfen Linien im Gegensatz zu den bei Anwendung der üblichen Schwermetalle sonst nur zu beobachtenden breiten Banden.

In der Hirschschen Arbeit wird auf diese mehr zufällige Beobachtung nicht näher eingegangen, aber doch darauf hingewiesen, daß hier ein Weg zur speziellen Untersuchung der seltenen Erden sich eröffnen könnte; gleichzeitig wird die den mit den Phosphoreszenzproblemen vertrauten Forscher interessierende Frage aufgeworfen, ob diese Phosphore vielleicht auch durch scharfe Erregungsstellen ausgestattet sein könnten.

Das Studium der einschlägigen Literatur ergibt, daß im Sinne der von Herrn Lenard eingeführten Bezeichnungsweise für seltene Erden als Zusätze bei *Oxydphosphoren* ein umfangreiches Material durch die Arbeiten von Muthmann, Baur und Marc[2]), besonders aber durch Urbain[3]) zutage gefördert ist.

1) Über die Bildungsgesetze der Phosphoreszenzzentren bei den Erdalkaliphosphoren (Heidelberg 1912) (Druck von M. Du Mont Schauberg, Straßburg).

2) W. Muthmann, E. Baur u. R. Marc, Ber. d. chem. Ges. 33. S. 1748. 1900; 34. S. 878. 1901.

3) G. Urbain, Ann. chim. Phys. (8) 18. S. 222—376. 1909. Vgl. die ältere Literatur hier. Vgl. auch die Monographie von Peter Pringsheim „Über Fluoreszenz und Phosphoreszenz". Berlin 1921, Springer.

Daß man in den Lenardschen *Sulfidphosphoren* mit Vorteil seltene Erden als aktive Zusätze benutzen kann, ist außer von Herrn Hirsch auch schon früher in einer Arbeit von J. v. Kowalski und Ch. Garnier[1]) beschrieben worden. In ihrer kurzen Mitteilung berichten sie über Anwendung von Samarium, Praseodym, Neodym und Erbium. Als Grundmasse nehmen sie CaS und SrS. Besonders gute Proben ergab Samarium als Nitrat zugefügt in einer Konzentration von 1:25000 bei SrS und 1:6000 bei CaS. Eine etwas nähere Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Samarium-Calcium-Phosphors findet sich in einer Arbeit von F. v. Hauer und J. v. Kowalski[2]), wo die Temperatureigenschaften der Phosphoreszenzdauerbanden dieses Phosphors bestimmt werden. Auf einige Ergebnisse dieser Arbeit werden wir später zurückkommen. Weitere Versuche über Sulfidphosphore mit seltenen Erden haben wir in der Literatur nicht gefunden.

Kürzlich berichtete der eine von uns gemeinsam mit Fr. Richter[3]) über die Auffindung der Magnesiumsulfidphosphore, die sich nach ihren Eigenschaften völlig den Erdalkaliphosphoren Lenards einordnen lassen. Als aktive Zusätze erwiesen sich hier Wismut, Antimon und Mangan als besonders wirksam. Diese Metalle wurden in Konzentrationen zugefügt, die genau den Verhältnissen bei den Erdalkalien entsprachen. Anders war allerdings die Herstellung der Magnesiumsulfide, da sie sich bei den gewöhnlich für die Präparation der Erdalkalisulfide benutzten Methoden ihrer abweichenden chemischen Natur wegen nicht bilden. Durch die Darstellung dieser Präparate konnte die von Herrn Lenard geäußerte Vermutung bewahrheitet werden, daß, wenn es gelang, ein reines farbloses Sulfid des Magnesiums zu gewinnen, auch dieser Körper als Grundlage guter Phosphore sich erweisen müßte. Bei der zum Erfolg führenden Präparation wurde im einzelnen so verfahren, daß reinstes, wasserfreies Magnesiumsulfat mit dem entsprechenden Schwermetallsalz versetzt wurde. In einer geschlossenen Apparatur in einem auf 800—900° elektrisch erhitzten Porzellanrohr wurde die Umwandlung der Sulfat-

1) J. v. Kowalski u. Ch. Garnier, C. R. 144. S. 836—839. 1907.
2) F. v. Hauer u. J. v. Kowalski, Phys. Zeitschr. 15. S. 325. 1914.
3) E. Tiede u. Fr. Richter, Ber. d. chem. Ges. 55. S. 69. 1922.

mischung in Sulfid derart bewirkt, daß ein mit Schwefelkohlenstoff beladener Stickstoffstrom über das Magnesiumsulfat geleitet wurde. Das entstandene Magnesiumsulfid erwies sich als bis auf die notwendige Schwermetallsulfidspur 100%ig und war in stets reproduzierbarer Weise völlig frei von Sulfat und Polysulfid. Die sonst übliche Zugabe von Schmelzmitteln erwies sich als undurchführbar, da alle hierfür in Frage kommenden Verbindungen sofort mit dem Magnesiumsulfid derart in Reaktion traten, daß Zerstörung der Phosphore erfolgte. Im übrigen war offenbar der besonderen Präparationsbedingungen wegen ein Schmelzmittelzusatz auch zur Ausbildung intensiver Phosphoreszenz nicht nötig, da die mit den oben genannten Metallen erzielten Wirkungen den Erdalkaliphosphoren nicht nachstanden. Es sei hier daran erinnert, daß speziell für die Sulfide von Wismut und Antimon Herr Lenard in seiner großen Arbeit in den Annalen 1904 darauf hingewiesen hat, daß die relativ leicht schmelzenden Sulfide dieser Metalle die Rolle des Schmelzmittels übernehmen können.[1])

Die somit gegebene chemisch einfache und definierte Zusammensetzung der Magnesiumsulfidpräparate ließ sie als besonders für vergleichende physikalische Untersuchungen geeignet erscheinen. Unsere Hoffnung, daß Magnesiumsulfid auch eine geeignete Grundlage für die durch seltene Erden zu erwartenden Phosphoreszenzeffekte geben würde, hat uns nicht getäuscht.

Für unsere Versuche standen uns Proben von Salzen der seltenen Erden, wie sie als rein im Handel zu haben sind, zur Verfügung.[2]) Einige besonders definierte wertvolle Präparate überließ uns Herr Professor Dr. R. J. Meyer, dem wir auch hier für seine Liebenswürdigkeit unsern besten Dank sagen. Eine weitere Reinigung der seltenen Erdpräparate wurde in Hinblick auf den orientierenden Charakter vorliegender Studie von uns nicht vorgenommen. Es hätten dazu auch so große Mengen an Material verwendet werden müssen, die zurzeit nicht verfügbar waren.

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 648. 1904.
2) Von der Firma de Haën, Seelze, freundlichst überlassen.

Verfahren wurde genau wie bei der Herstellung der gewöhnlichen Magnesiumsulfidphosphore, indem zum Ausgangssulfat die seltenen Erdverbindungen in einer Konzentration von 1000 : 1 zugegeben wurden, und dann die Reduktion in der vorher erwähnten Weise bewirkt wurde. Die Konzentration entsprach den bei Zugabe der Schwermetallsalze gewohnten Verhältnissen und wurde der Vergleichbarkeit wegen stets innegehalten. Die Salze wurden im allgemeinen als Nitrate zugefügt, in einzelnen Fällen als Oxyde. Das äußere Ansehen der resultierenden Sulfide war weitgehend übereinstimmend in Form und zart gelblicher Färbung, die der Farbe der überwiegend gelben Sulfide der angewandten Erden in der vorliegenden großen Verdünnung im an sich weißen Magnesiumsulfid entsprechen dürfte.

Von den sogenannten Ceriderden kamen in Anwendung: Cer, Lanthan, Didym, dessen Komponenten: Praseodym und Neodym, Samarium.

Von den Yttererden:

Yttrium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium (Aldebaranium).

Ferner stellten wir noch Präparate mit den im engeren Sinne nicht den seltenen Erden zuzurechnenden Elementen Skandium, Thorium, Zirkonium her.

Die physikalische Untersuchung wurde im Rahmen unserer apparativen Hilfsmittel[1]) ganz der Lenardschen Schule entsprechend durchgeführt und erstreckte sich auf die Beobachtung der Erregungsverteilungen und der spektralen Zerlegung des emittierten Lichtes. Als erregende Lichtquellen kamen die Quecksilberdampflampe, Bogenlicht mit Eisenkohlen und die Nernstlampe zur Anwendung. Eine besondere Versuchsreihe wurde mit Kathodenstrahlenerregung durchgeführt, wobei die Präparate in kleine Aluminiumteller eingepreßt wurden und auf einem geeigneten Gestell im Kathodenrohr selbst befestigt waren. Beobachtet wurde durch ein auf das Rohr passend aufgekittetes Fenster aus planparallelem Quarz. Die Untersuchung wurde nur bei Zimmertemperatur durchgeführt, so

1) Benutzt wurden ein kleiner sich bestens bewährender Quarzspektrograph von Carl Leiss, Berlin-Steglitz, und ein Spektrograph mit Glasoptik derselben Firma, sowie ein lichtstarkes, geradsichtiges Taschenspektroskop.

daß über die Temperaturlage der Emission zunächst keine Versuche gemacht wurden. In einem Falle — beim MgDi-Phosphor — wurde festgestellt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft nur Aufspeicherung stattfindet, so daß man auch für die übrigen Präparate dieses den Erdalkaliphosphoren entsprechende Verhalten annehmen kann. Für den Samarium-Calciumphosphor haben v. Hauer und v. Kowalski in der früher erwähnten Arbeit überdies die Temperatureigenschaften der Dauerbanden- bzw. Linien für 20-, 100- und 250° ermittelt; wie wir gefunden haben, ähnelt die Emission unseres Magnesium-Samariumphosphors in ihrer spektralen Zerlegung außerordentlich der des Calcium-Samariumphosphors, so daß auch in den Temperatureigenschaften weitgehende Analogie bestehen wird.

Die besten Phosphore im eigentlichen Sinne bekamen wir mit Cer, Didym, Praseodym, Samarium, Gadolinium; unwirksam erwiesen sich unsere Zusätze von Neodym, Erbium, Ytterbium, Yttrium und Lanthan. Letztere gaben aber im Kathodenrohr während der Erregung starke Emissionen. Ferner ergab Skandium ein gut leuchtendes Produkt. Thorium und Zirkon leuchteten wieder nur im Kathodenstrahl. Mit Rücksicht auf die phosphoreszenzchemisch unzureichend definierten Materialien dürfen diese Feststellungen nicht sehr bewertet werden! Die Intensität der nur durch ultraviolettes Licht ihrer Erregungsverteilung entsprechend voll erregbaren Phosphore bleibt erheblich hinter der der Mg-, Bi- und Mg-, Sb-Präparate zurück, so daß zur Ermittlung der spektral zerlegten Emission ein Phosphoroskop[1]) benutzt wurde. Nur das sichtbare Gebiet wurde berücksichtigt.

Die Farbe des Nachleuchtens der verschiedenen Präparate war orange-gelb und weißlich-grün. Alle Einzelheiten lassen sich aus den Tabellen ersehen. Es ist wohl möglich, daß Änderungen der Konzentrationen und Glühdauern — bei unseren Präparaten betrug sie immer 20 Minuten — Phosphore von noch größerer Intensität und Dauer ergeben können.

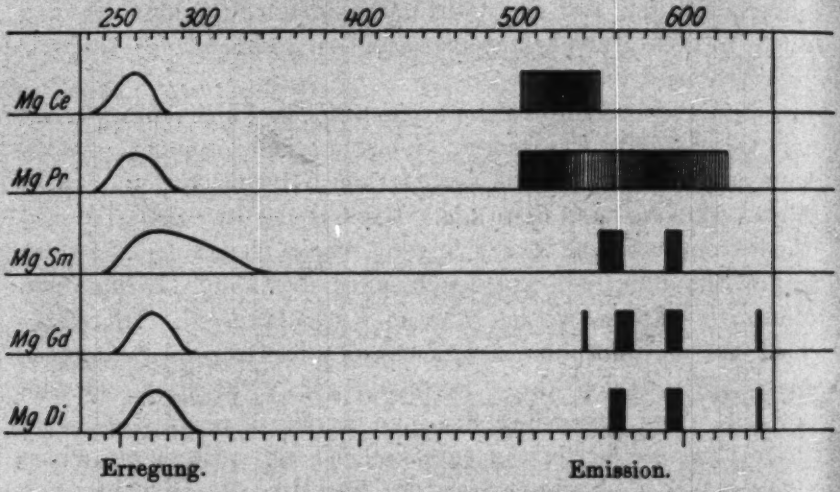
Scharf begrenzte Erregungsstellen konnten in keinem Falle beobachtet werden. Das Aussehen der dem Spektrum der

1) Geliefert von C. Leiss, Steglitz.

verschiedenen Lichtquellen ausgesetzten Präparate hatte genau denselben Charakter wie bei den mit den gebräuchlichen Schwermetallen aktivierten Erdalkali- oder Magnesiumphosphoren.

Völlig verschieden aber von dem gewohnten Anblick war das spektrale Bild der Emissionen. Linien oder schmale Banden in einzelnen Fällen auf schwach kontinuierlich erhelltem Untergrund kennzeichneten diese Phosphore. Von unseren Präparaten ergab das mit Cer aktivierte nur breite verwaschene Banden.

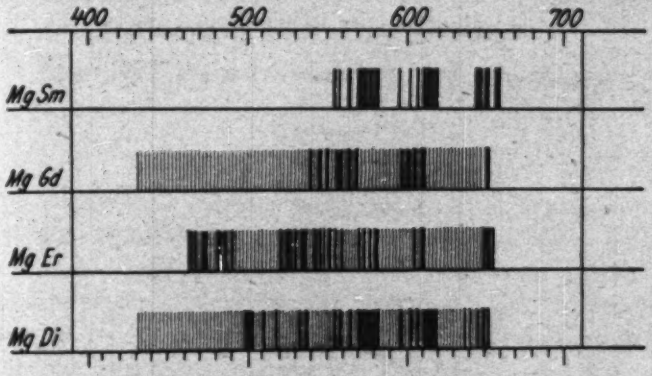
Tabelle I.



Die Tab. I gibt die beobachtete und so gut wie möglich ausgemessene Lage der Emissionen und Erregungsverteilungen der eigentlichen Phosphore wieder. Die Erregungsstellen liegen in allen Fällen weit im Ultraviolett. Die in dieser Tabelle aufgezeichneten Emissionsspektren wurden mit dem geradsichtigen Taschenspektroskop mit Hilfe des Phosphoroskops ermittelt. Als Lichtquelle diente die Quarzquecksilberdampflampe. Bei der Erregung mit Kathodenstrahlen traten die starken Linien und schmalen scharf begrenzten Banden besser hervor, wie wir in Tab. II durch die Zeichnung wiederzugeben versucht haben. Im übrigen war die Lage der Daueremissionen bei beiden Erregungsarten in Analogie zu den gewöhnlichen Phosphoren identisch. Im Kathodenrohr

wurde auch bei den sonst nicht erregbaren Präparaten (MgS mit Y, La, Nd, Er, Yb) mehr oder weniger starke Lichtemission während der Erregung bewirkt. Ausgeprägt linienartig war das Spektrum des mit Erbium versetzten Präparates, wie aus Tab. II hervorgeht. Die übrigen waren weniger charakteristisch und wir haben sie deshalb nicht in die Tabelle aufgenommen. Ihre Spektra machten einen mehr kontinuierlichen Eindruck, wenn auch vereinzelt schmale Banden sich abhoben.

Tabelle II.



Kathodolumineszenzspektra.

Wie schon vorher erwähnt, sind in einem Falle von v. Hauer und v. Kowalski für einen mit seltenen Erden präparierten Erdalkaliphosphor, nämlich für CaS, Sa die Linien bzw. Banden festgestellt worden, und die in Tab. III gegebene Zusammenstellung ihrer für eine Temperatur von 20° ermittelten Resultate mit unseren unter gleichen Bedingungen beim MgS Sa-Phosphor festgestellten zeigt weitgehende Übereinstimmung.

Tabelle III.

Ca S Sa	Mg S Sa
	659
	651
	648
606	606
601	601
	594
570	570
566	566
560	559
556	556

Schließlich überzeugten wir uns in einigen Handversuchen, daß bei den in dieser Studie behandelten Phosphoren auch Druckzerstörung mit anschließender jeweils charakteristischer Verfärbung, wie für die Erdalkaliphosphore von Herrn Lenard beschrieben, sehr deutlich auftritt.

Unserm Assistenten Herrn Hans Gantzckow sagen wir für seine Hilfe bei der Herstellung der Präparate unsern besten Dank.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin).

(Eingegangen 10. April 1922.)

13. *Die Tonbildung bei Pfeifen mit kreisförmigem Spalt durch periodische Ablösung von Kreiswirbeln;*

von F. Krüger und E. Marschner.

Die vorliegende Abhandlung bildet eine Erweiterung der Theorie der Spalttöne[1]) und der Schneidentöne[2]) des Verfassers (F. K.) auf Spalten mit kreisförmigem Spalt. Wie bei der Erzeugung der Töne bei linearem Spalt ist auch hier die Existenz der reinen Spalttöne ohne gegenüberstehende Schneide die Voraussetzung für die Entstehung der Schneidentöne und die Theorie der letzten kann sich nur auf der Theorie der Spalttöne aufbauen.

Die Zurückführung der hydrodynamischen Vorgänge bei kreisförmigem Spalt auf die bei linearem Spalt ist aber einfach, wenn man sich den kreisförmigen Spalt über eine immer stärker gestreckte Ellipse in zwei unendlich lange parallele lineare Spalten vom Abstande des ursprünglichen Kreisdurchmessers übergehend denkt. Man sieht dann leicht, daß die Analogie der Wirbelbildung beim Ausströmen einer Flüssigkeitslamelle aus den Spalten darin besteht, daß, wie beim linearen Spalt abwechselnd rechts- und linksdrehende geradlinige Wirbel entstehen, beim kreisförmigen Spalt abwechselnd, vom kreisförmigen Spalt aus betrachtet, links nach außen und rechts nach innen rotierende Ringwirbel entstehen müssen. Dabei ist der Durchmesser der nach innen rotierenden Ringwirbel etwas

---

1) F. Krüger und E. Schmidtke, Ann. d. Phys. 60. S. 701. 1919.
2) F. Krüger, Ann. d. Phys. 62. S. 673. 1920.

kleiner, der nach außen rotierende Ringwirbel etwas größer als der Durchmesser des kreisförmigen Spaltes. Diese Wirbel werden regelmäßig aufeinander folgen. Denkt man sich daher eine Ebene, senkrecht auf der Spaltebene, durch den Mittelpunkt des Spaltrings gelegt, so erhalten wir auf ihr als Durchschnitte der Ringwirbel zwei spiegelbildlich gleiche Systeme abwechselnd rechts- und linksdrehender Wirbel, von denen jedes den Bildern bei linearem Spalt entspricht. Fig. 1 zeigt

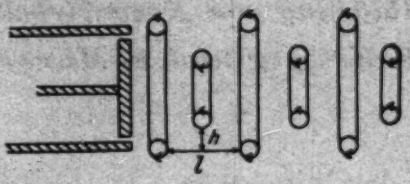


Fig. 1.

einen solchen schematischen Durchschnitt. Für dieses System linearer Wirbel, von denen die rechtsdrehende Reihe, die den Abstand h von der linksdrehenden hat, um den halben Wirbelabstand l gegen die linksdrehende verschoben ist, hat Hr. v. Kármán[1]) bekanntlich die Stabilität nachgewiesen und für das Verhältnis h/l den Wert 0,283 errechnet. Die ganze Analogie der Vorgänge läßt erwarten, daß die für das Problem der aus dem linearen Spalt auf der Flüssigkeitsoberfläche entstehende Wirbel erwiesene Stabilität auch für das Problem der Ringwirbel im Innern der Flüssigkeit gilt, d. h. also aus dem kreisförmigen Spalt ein stabiles System abwechselnd nach innen und außen zirkulierender, kleiner und großer Ringwirbel in regelmäßigem Abstande l und mit der Differenz der Durchmesser $2h$ austritt, daß für das Verhältnis h/l wahrscheinlich auch der Wert 0,283 zutreffen wird.

Unter diesen Voraussetzungen ist offenbar die Frequenz N der pro Sekunde abgelösten Wirbel oder akustisch der Tonhöhe gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeit u des Wirbel-

1) Th. v. Kármán, Gött. Nachr. S. 547. 1912; Th. v. Kármán und H. Rubach, Physik. Zeitschr. 13. S. 49. 1912.

systems zu dem Abstand l der aufeinander folgenden Wirbel, also

$$N = \frac{u}{l}.$$

Da nun, ganz analog wie bei dem linearen Spalt, auch beim kreisförmigen Spalt die Geschwindigkeit u des Wirbelsystems der Ausströmungsgeschwindigkeit U der ringförmigen Flüssigkeitslamelle proportional sein wird, also $u = a\,N$, und ferner ebenso der Wirbelabstand l der Spaltbreite D proportional sein wird, also $l = b \cdot D$, so ergibt sich

$$N = \frac{u}{l} = \frac{a \cdot U}{b \cdot D}$$

oder

$$\frac{N \cdot D}{U} = \frac{a}{b} = \text{konst.},$$

d. h. die von den Tönen bei linearem Spalt her bekannte Beziehung, daß die Frequenz der Wirbelablösung oder die Tonhöhe der Strömungsgeschwindigkeit direkt, der Spaltbreite umgekehrt proportional ist.

Die Größe der Konstante a, d. h. des Verhältnisses der Geschwindigkeit u des Wirbelsystems zu der Strömungsgeschwindigkeit U, hatte sich für den linearen Spalt zu 0,229, die Konstante b zu 4,9, das Verhältnis beider $k = a/b$ mithin zu 0,046 ergeben, während aus den akustischen Messungen von W. Kohlrausch sich für den Ausdruck $D \cdot N/U$ der Wert 0,044 berechnet. Es ist jedoch in der oben zitierten Abhandlung von F. Krüger und E. Schmidtke gezeigt, daß für die von W. Kohlrausch benutzten kleinen Spaltbreiten exakter

$$D.\ \frac{dN}{dU} = k = \frac{a}{b}$$

gilt und sich daraus der wahrscheinlich richtigere Mittelwert $k = 0{,}055$ berechnet.

Da für die Eigengeschwindigkeit eines einzelnen Kreiswirbels bekanntlich die Formel

$$u = \frac{\Gamma}{4a\pi}\left(\log\frac{8r}{R} - \frac{1}{4}\right)$$

gilt, in der Γ die Wirbelstärke, r den Radius des Wirbels, R den Radius der Wirbel a der Zahl bedeutet, diese Eigengeschwindigkeit u also von dem Wirbeldurchmesser $2r$ abhängt, so existiert die Möglichkeit, daß auch die Geschwindigkeit u des gesamten Systems nach innen und außen drehender Ringwirbel von dem Durchmesser des Spaltringes abhängen könnte, und damit auch der Wert der Konstante a und des Verhältnisses $k = a/b$. Das war also zunächst durch Messungen festzustellen. F. K.

I. Periodische Ablösung von Kreiswirbeln an einem kreisförmigen Spalt ohne gegenüberstehende Schneide.

Da Töne mit kreisförmigen Spalten nur schwer zu erhalten sind, wurden diese Versuche an ringförmigen Spalten ohne gegenüberstehende Schneide auf den hydrodynamischen Nachweis der periodischen Ablösung von Ringwirbeln beschränkt, da ja nach allem Frühern über die Identität der Tonhöhe mit der Frequenz dieser Wirbelablösung kein Zweifel bestehen konnte. Diese hydrodynamischen Versuche wurden zunächst mit Luft probiert, dann mit Wasser durchgeführt.

1. Aërodynamische Versuche.

Zunächst wurde versucht, die Ringwirbel durch Salmiaknebel in Luft sichtbar zu machen.

Der Apparat, der dazu verwendet wurde, bestand aus einem kreisförmigen Hohlzylinder aus Messing von einer Länge von 35 mm, sein Innenradius war 36 mm lang. Die Verschlußplatte an dem einen Ende des Zylinders gab in der Mitte durch eine Röhre von 4 mm Radius und 80 mm Länge der Luft Zutritt nach dem Innern des Apparates. Hier war der Röhre ein Dornhalter mit 3 Durchgängen für die Luft vorgelagert. Am Dornhalter konnte der Dorn, welcher die Verschlußplatte des anderen Endes des Apparates trug, so eingeschraubt werden, daß der Rand der Platte mit der Innenwand des Hohlzylinders

einen genau konzentrischen Kreisspalt freiließ, durch den die Luft wieder austrat. Es wurden Spalte von 0,25 mm bis 0,75 mm Breite verwendet.

Die Luft strömte aus einem Gasometer oder aus einer Stahlbombe mit Reduzierventil durch Schläuche und Glasröhren über Salzsäure und Ammoniak in den aërodynamischen Apparat. Dieser wurde zur Vermeidung störender äußerer Luftströmungen in ein Glasrohr von 10 cm Radius und 1 m Länge eingehängt. Trotzdem der Apparat gegen Luftzug sorgfältig geschützt wurde, machte sich die ausgestrahlte Körperwärme des Beobachters schon störend geltend. Häufig wurden die dem Apparat entsteigenden Salmiaknebel nach unten gedrückt. Es wurde daher an Stelle der Luft die schwerere Kohlensäure als strömendes und Wirbel bildendes Mittel verwendet. Der Apparat wurde in das Glasrohr so eingehängt, daß die Kohlensäure nach unten aus dem Kreisspalt ausfloß. Wenn nun auch diese Versuchsanordnung gegen die äußeren Luftstörungen etwas mehr stabil war, so neigte sie dafür um so weniger zur Wirbelbildung. Sicherlich wurde die Entstehung regelmäßiger Wirbel auch dadurch gehindert, daß der Dornhalter mit seinen drei Durchgängen Anlaß zu bevorzugten Luftströmungen bot. Um diese auf das geringste Maß zurückzuführen, wurden quer in den Apparat Siebe eingelegt. Das entstehende Chlorammonium verstopfte jedoch die Siebe ungleichmäßig. Es lagerte sich auch im Kreisspalt und in den Glasröhren ab und vermehrte die schon bestehenden Störungen und veranlaßte fortwährend unangenehme Unterbrechungen in der Beobachtung. Dieser Übelstand konnte auch dadurch nicht ganz beseitigt werden, daß die Bildung der Salmiaknebel erst am Spalt selbst außerhalb des Apparates hervorgerufen wurde. Es ließ sich dies in der Weise durchführen, daß die mit Ammoniak gesättigte Luft erst den aërodynamischen Apparat durchströmte und dann nach Durchtritt durch den Spalt auf die Dämpfe der Salzsäure stieß, die sich in einem rund um den Spalt herumlaufenden aus Blei gestanzten, kleinen Troge befand. Der Spalt verstopfte sich aber trotzdem.

Es wurde daher aufgegeben, die Wirbel in Luft sichtbar zu machen, und zu Versuchen in Wasser übergegangen.

2. Hydrodynamische Versuche.

a) Versuchsanordnung und Apparate

Der Apparat für die hydrodynamischen Versuche über die Ringwirbelablösung hatte dieselbe Bauart und dieselben

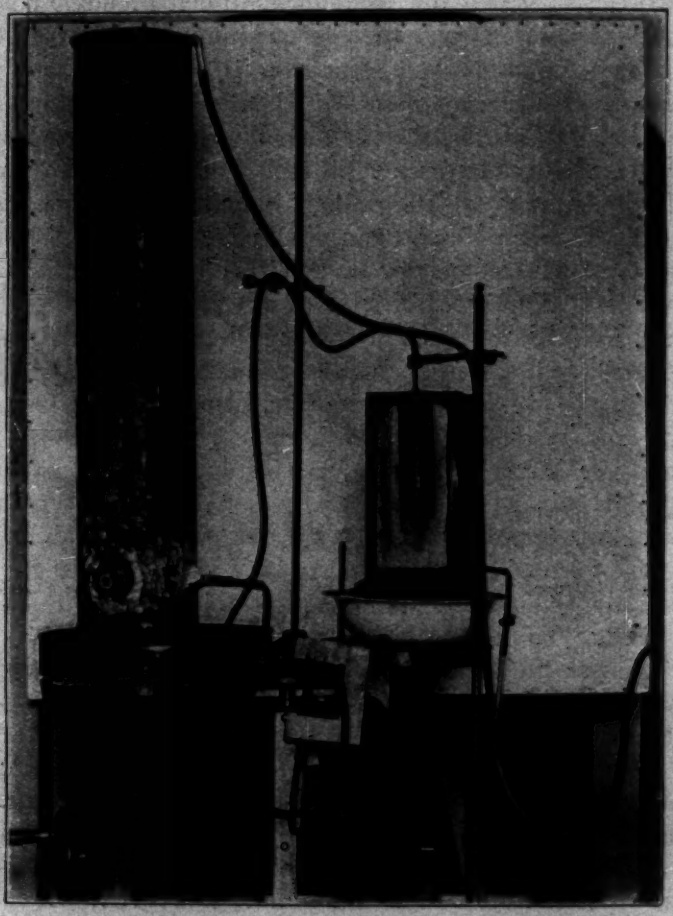


Fig. 2.

Dimensionen wie der Apparat für die aërodynamischen Versuche. Nur seine Länge war größer und betrug 24 cm; im Innern waren drei Siebe so eingelagert, daß das Wasser nur durch die Siebmaschen hindurchging. Die Siebe lagen also der Zylinderwand und dem Dorn dicht an. Damit war eine

möglichst gleichmäßige Strömung nach dem Spalt hin gewährleistet. Die Spaltbreiten variierten von 0,5—6,0 mm in Abständen von 0,5 mm. Im Laufe der Versuche ergab sich, daß die Wirbel am besten entstanden, wenn das Wasser durch den Apparat vertikal nach unten strömte.

Der Apparat wurde in einen mit Wasser gefüllten Trog von 30 cm Länge, 20 cm Breite und 20 cm Tiefe eingehängt. Die Vorder- und Rückseite des Troges waren für photographische Zwecke möglichst planparallele Glasplatten. An der Seite des Troges in der Nähe seines Bodens befand sich eine Ausflußöffnung.

Das Wasser wurde dem hydrodynamischen Apparat durch Schläuche aus einem zylindrischen Gefäß von 61 mm Radius und einer Höhe von 120 cm zugeleitet. Diese Höhe war notwendig, um die Geschwindigkeit des strömenden Wassers für die verschiedenen Spaltbreiten genügend variieren zu können. Diese Variationsmöglichkeit der Strömungsgeschwindigkeit erwies sich für Messungszwecke im Laufe der Untersuchung nicht als ausreichend; es wurde darum in die Schlauchleitung ein Hahn eingesetzt, der eine Regulierung der Strömung bis zu den kleinsten Geschwindigkeiten zuließ.

Vorstehende Fig. 2 zeigt die Apparate und ihre Anordnung. Dem hydrodynamischen Apparat ist im Troge ein Kreiskeil vorgelagert, wie er für die später folgende Untersuchung der Schneidentöne notwendig ist. Für die Spalttöne ist also der hydrodynamische Apparat ohne Kreiskeil vorzustellen.

b) Die Wirbelbildung.

Die Wirbel wurden dadurch sichtbar gemacht, daß das in den Trog einströmende Wasser bei den ersten Versuchen mit Kaliumpermanganatlösung angefärbt war; im Trog wurde das Wasser durch einen Zusatz von schwefliger Säure wieder entfärbt.

Sofort mit Auslösung der Wasserströmung setzte die Bildung der Kreiswirbel in der Weise ein, daß sich am Spalt zwei halbkreisförmige, gleichmäßige Wülste zeigten, die durch einen Einschnitt getrennt waren. Beim Weiterschreiten rollte der äußere Wulst nach außen, der innere nach innen sich zu einem Wirbel auf; die Ader des äußeren Wirbels war beträchtlich dicker als die des innern Ringes, und jener eilte diesem sofort voraus. Dann wechselten äußere und innere Wirbel in regel-

mäßiger Folge. War der Zusatz der schwefligen Säure beträchtlich, so wurde der erste und einige der nachfolgenden Wirbel, indem sie sich allmählich vergrößerten, nach der Oberfläche des Wassers im Troge emporgetragen, sicherlich eine Folge geringer Unterschiede im spezifischen Gewichte zwischen dem einströmenden Wasser und dem Wasser im Trog. Die Gleichheit des spezifischen Gewichtes der beiden Flüssigkeiten wurde dadurch möglichst gewährleistet, daß sie auf gleicher Temperatur gehalten wurden und durch entsprechende Zusätze von schwefliger Säure und Kaliumpermanganat.

Der Einfluß der Reibung auf die Stabilität der Wirbelringe zeigte sich darin, daß 4—6 Wirbel genau erkennbar blieben, im weiteren Vorwärtsschreiten aber dann allmählich in Teile zerfielen; die Teile wirbelten aber noch längere Zeit weiter.

Dem Spaltdeckel anhaftende Luftblasen, der Zylinderwand anliegende oder in den Sieben abgelagerte Teilchen von Kaliumpermanganat beeinflußten die Wirbelbildung in verschiedenem Sinne ungünstig: die Luftblasen zerrissen die Wirbelringe, die Verunreinigung der Wände und die Ablagerungen in den Sieben gaben zu bevorzugten Strömungen Anlaß und damit zu Verzerrungen in der Ringbildung. Um Siebe und Wände von den Unreinigkeiten zu befreien, wurde der Apparat nach jedem Versuch längere Zeit in schweflige Säure gelegt. Indessen mußten die Siebe von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Bei einer Spaltbreite von mehr als 3 mm ließ die Energie der Wirbelung mehr und mehr nach, sicherlich deswegen, weil die Energie des strömenden Wassers nicht mehr ausreichte. Die Wassersäule, die das strömende Wasser lieferte, war offenbar für diese Spaltbreite nicht mehr hoch genug. Immerhin war die Wirbelbildung bis zu den vorhandenen Spaltbreiten von 6 mm und bei der erreichbaren Höhe der Säule des strömenden Wassers deutlich erkennbar, und mit zunehmender Höhe der Wassersäule ist wohl auch eine mehr energische Wirbelung zu erwarten.

c) Messungen.

1. Photographie der Wirbel und Bestimmung des Wirbelabstandes *l*.

Den Bemühungen, die Wirbel zu photographieren, stellten sich erhebliche Schwierigkeiten in den Weg; sie lagen einerseits in der Notwendigkeit, eine außerordentlich starke Licht-

quelle zu verwenden, andererseits darin, einen Farbstoff zu finden, der eine deutliche Wiedergabe nicht nur der Ränder des Wirbelbildes, sondern auch der sich quer durch das Wirbelfeld hindurchziehenden Wirbeladern ermöglichte.

Als Lichtquelle wurde zunächst eine Quecksilberbogenlampe mit einer Belastungsstärke von 4 Amp. Stromstärke bei 110 Volt Spannung erfolglos versucht.

Das Licht der vorhandenen Kohlestiftbogenlampen mit einer Belastungsmöglichkeit von 30 Amp. Stromstärke bei 220 Volt Spannung gab nur schwache und undeutliche Bilder.

Die Versuche mit Blitzlicht zeitigten ebenfalls ein negatives Ergebnis; es kam aber noch hinzu, daß bei der Benutzung des Blitzlichtes nicht der entscheidende Moment für die Aufnahme gewählt werden konnte.

Endlich gelang es mit einer von der Lichtbildzentrale von G. Anders in Danzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Kohlestiftbogenlampe die nötige Belichtungsstärke bei 100 Amp. Stromstärke und 220 Volt Spannung zu erlangen.

Die Anfärbung des strömenden Wassers mit Kaliumpermanganat verdeutlichte die Wirbel dem Auge ganz vorzüglich, gab aber keine genügend scharfen Bilder. Wenn auch der Rand des Wirbelfeldes auf der Platte sehr gut hervortrat, waren die im Wirbelfelde querliegenden Wirbeladern auf der Platte nur sehr schwach erkennbar. Sie sind wohl für die Messung ausreichend hervorgetreten, auf Abzügen von der Platte sind sie nicht zu sehen gewesen.

Zur Färbung wurden nun Farben verwendet, deren Absorptionsspektrum bei 484 $\mu\mu$ liegt, doch auch hier war das photographische Ergebnis ein gleich unbefriedigendes.

Dem mit Kaliumpermanganat gefärbten strömenden Wasser wurde nun eine Lösung von Kupfersulfat, dem etwas Ammoniak bis zur Bildung eines geringen Niederschlags und etwas Chininsulfat hinzugefügt wurde, beigegossen. Die Mischung hatte kolloidartigen Charakter.

Die photographische Aufnahme zeigte einen überraschenden Erfolg; nicht nur am Rande des Wirbelfeldes waren die Wirbel deutlich zu erkennen, sondern auch die Adern der äußeren und inneren Wirbel waren gut zu sehen.

Diese Bilder wurden der Messung zugrunde gelegt, ein Bild finden wir in der untenstehenden Fig. 3.

Eine Erklärung des Erfolges ist wohl auch darin zu suchen, daß sich die in dem strömenden Wasser befindlichen Partikel

Fig. 3.

der kolloidartigen Lösung in den Wirbeladern zu größeren Mengen zusammenballten und das wirksame Licht absorbierten. Der photographische Aufnahmeapparat war eine gewöhnliche Kamera mit einem Objektiv von 11,2 cm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis von 1 : 4,5.

2. Bestimmung der Wirbelgeschwindigkeit u und der Wirbelfrequenz N.

Es wurde der Versuch gemacht, die Wirbelgeschwindigkeit u den mit einem kinematographischen Apparat aufgenommenen Wirbelbildern zu entnehmen. Es gelang aber trotz sorgfältiger und wiederholter Aufnahmen nicht, da in dem Zylinder, welchen die Wirbelringe bildeten, kurze Zeit nach Auslösung der Wirbel sich eine nach dem Spalt gerichtete

Strömung von gefärbtem Wasser geltend machte, welche von den inneren Wirbeln herrührte und den Durchgang des Lichts durch das Wirbelfeld hinderte.

Die Geschwindigkeit des ersten nach der Auslösung der Strömung sich bildenden Wirbels konnte nicht zur Bestimmung von u herangezogen werden, weil er sich, wie schon hervorgehoben wurde, bei allmählicher Vergrößerung des Durchschnittes seiner Ader und bei allmählicher Vergrößerung des Radius seines Achsenringes nach oben schob, jedenfalls also eine geringere Geschwindigkeit als das ganze System der Wirbelringe hatte.

Es blieb also nur übrig, die Wirbelfrequenz N zu messen. Die Messung wurde zuerst nach der stroboskopischen Methode versucht, gab aber keine befriedigenden Ergebnisse.

Die Wirbelgeschwindigkeit wurde nun durch den in die Schlauchleitung eingesetzten Hahn soweit gemindert, daß die Wirbel gezählt werden konnten. Damit das Auge beim Zählen in der gleitenden Wirbelreihe nicht hin und her irrte und dadurch die Wirbelzahl fälschte, wurde an der vorderen Glaswand des Troges eine Marke angebracht. Die an der Marke in einer mit der Stoppuhr festgestellten Zeit vorüberschreitenden Wirbel wurden dann gezählt.

3. Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit U.

Die Geschwindigkeit U des strömenden Wassers ergibt sich aus der Formel $U = V/Jt$, wenn V das Volumen des Wassers, welches aus dem Wasserbehälter in der Zeit t durch den Spalt des hydrodynamischen Apparates hindurchgeflossen ist, bedeutet, und J den Flächeninhalt des Spalts. Nun ist aber $U = \sqrt{2gh}$ eine Funktion von h, der senkrechten Entfernung der Ausflußöffnung von der Wasseroberfläche des Behälters; es kann daher für U nur ein Mittelwert berechnet werden, der aber dem wahren Wert durch folgendes Verfahren möglichst angenähert wurde: Es wurde die senkrechte Entfernung h_1 der Ausflußöffnung von der Wasseroberfläche am Anfang einer Wirbelzählung und h_2 am Ende einer solchen gemessen und dann

$$\frac{h_1 + h_2}{2} = h_3$$

gesetzt. Nun wurde

$$h_3 = \frac{h_4 + h_5}{2}$$

gemacht, dabei ist h_4 die Höhe einer Wassersäule am Anfang und h_5 am Ende einer mit der Stoppuhr festgestellten Ausfluß-zeit von 60 Sekunden.

4. Ergebnisse der Messungen.

Zur Bestimmung von l wurde der Abstand sowohl der gleichliegenden Wirbel am Rande des Wirbelfeldes als auch der entsprechenden Wirbeladern im Wirbelfelde der Aufnahmen gemessen.

Die nachstehende Tabelle zeigt die einzelnen gemessenen Werte von l. Die angeschriebenen Werte l sind verschiedenen Aufnahmen entnommen. Aus dem beigegebenen Strömungsbilde (Fig. 2) lassen sich die Werte l ohne weiteres herauslesen, wenn man den Wirbelabstand der Bilder mit 2,5 multipliziert;

l
9,70 mm
9,30 „
9,30 „
9,30 „
10,00 „
10,00 „
Mittelwerte l = 9,60 mm

Die folgenden Tabellen geben die Messungen für verschiedene Strömungsgeschwindigkeit U, aber stets dieselbe Spaltbreite $D = 2$ mm wieder:

Tabelle I.

$U = 54$ mm/sec.

t sec = Zeit d. Zählung	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot D}{U}$	$u = lN$ mm/sec	$a = \frac{u}{U}$	$b = \frac{l}{D}$	$\frac{a}{b}$
12	18	1,50						
11	16	1,44						
14	22	1,57	1,50	0,0555	14,40	0,267	4,8	0,056
12	18	1,50						
6	9	1,50						

Tabelle II.

$U = 60$ mm/sec.

t sec = Zeit d. Zählung	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot D}{U}$	$u = l \cdot N$ mm/sec	$a = \frac{u}{U}$	$b = \frac{l}{D}$	$\frac{a}{b}$
10	16	1,60						
10	16	1,60						
11	19	1,72						
11	18	1,63	1,65	0,055	15,84	0,264	4,80	0,055
14	23	1,64						
7	12	1,71						
10	17	1,70						

Tabelle III.

$U = 65$ mm/sec.

t sec = Zeit d. Zählung	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot D}{U}$	$u = l \cdot N$ mm/sec	$a = \frac{u}{U}$	$b = \frac{l}{D}$	$\frac{a}{b}$
12	22	1,83						
14	26	1,85						
11	19	1,75	1,82	0,056	17,47	0,269	4,80	0,056
11	20	1,82						
16	30	1,86						

Tabelle IV.

$U = 74$ mm/sec.

t sec = Zeit d. Zählung	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot D}{U}$	$u = l \cdot N$ mm/sec	$a = \frac{u}{U}$	$b = \frac{l}{D}$	$\frac{a}{b}$
10	20	2,00						
11	23	2,00						
17	36	2,01	2,00	0,054	19,20	0,260	4,80	0,054
14	28	2,00						
20	42	2,01						

Die Zusammenstellung aller Werte $N \cdot D/U = k$, a, b und a/b gibt mit den dazugehörigen Mittelwerten die nachfolgende Tabelle.

Tabelle V.

U in mm/sec	$\frac{N \cdot D}{U} = k$	a	b	$\frac{a}{b}$
54	0,056	0,260	4,80	0,056
60	0,055	0,264	4,80	0,055
65	0,056	0,261	4,80	0,056
74	0,054	0,264	4,80	0,054
Mittelwerte:	0,055	0,262	4,80	0,055

Diese Zahlen zeigen, daß die Übertragung der Theorie der Wirbelablösung am linearen Spalt auf die an kreisförmigen Spalten in der oben entwickelten Weise nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ berechtigt ist. Die Konstanten a und b und mithin auch $k = a/b$ bei Kreiswirbeln stimmen mit denen bei linearen Wirbeln gut überein ($a = 0{,}23$, $l = 4{,}9$, $k = a/b = 0{,}046$ oder genauer 0,055). Die Krümmung des Spaltes zum Kreise ist also ohne erkennbare Wirkung auf die Geschwindigkeit des Systems der abwechselnd nach innen und nach außen rotierenden Kreiswirbel.

II. Wirbelabtönung bei kreisförmigem Spalt mit gegenüberstehender Schneide und Schneidentöne bei kreisförmigem Spalt.

1) Hydrodynamik der Schneidentöne mit kreisförmigem Spalt.

Die Theorie der Wirbelablösung bei kreisförmigem Spalt mit gegenüberstehender Schneide oder der entsprechenden Schneidentöne entspricht völlig der früher[1]) entwickelten Theorie der Schneidentöne bei linearem Spalt. Voraussetzung ist also auch hier die oben erwiesene Tatsache, daß aus dem kreisförmigen Spalt auch ohne gegenüberstehende Schneide ein System abwechselnd nach innen und außen rotierender Ringwirbel mit bestimmten Wirbelabstand l austritt. Dieser natürliche Wirbelabstand l wird nun durch eine gegenüberstehende Schneide beeinflußt und in einen, mit dem Schneidenabstand f identischen, erzwungenen verwandelt werden, indem der am Spalt entstandene Wirbel bei seinem Auftreffen auf die Schneide eine Stauungswelle auslöst, die zurücklaufend

1) F. Krüger, Ann. d. Phys. 62. S. 673. 1920.

am Spalt die neuen Spaltwirbel auslöst. Bedeutet c die mit der Schallgeschwindigkeit gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stauungswelle, u, wie oben, die Wirbelgeschwindigkeit, so ist die Zeitdauer des die Wirbelablösung bedingenden Vorganges, d. h. die Zeit für das Durchlaufen des Schneidenabstandes f durch den Wirbel und die Stauungswelle

$$T = \frac{f}{c} + \frac{f}{u} = f \cdot \frac{u + c}{u \cdot c} = \frac{f}{u},$$

da u gegen c zu vernachlässigen ist. Die Frequenz N der Wirbelablösung oder die Höhe des Schneidentons wird also

$$N = \frac{1}{T} = \frac{u}{f},$$

d. h. die Tonhöhe ist dem Schneidenabstand umgekehrt proportional. Während nun bei linearem Spalt die rechtsdrehenden Wirbel auf der rechten Seite der linearen Schneide, die linksdrehenden auf der linken Seite der Schneide verlaufen, werden beim kreisförmigen Spalt und kreisförmiger Schneide die nach innen zirkulierenden Ringwirbel auf der inneren Seite, die nach außen zirkulierenden auf der Außenseite der kreisförmigen Schneide verlaufen, wie das die nebenstehende Fig. 4 in einem Querschnitt schematisch andeutet. Während bei linearem Spalt und linearer Schneide die Trennung der rechts- und linksdrehenden Wirbel durch die Schneide zu einem Pendeln der Flüssigkeitslamelle führt, bewirkt der analoge Vorgang bei kreisförmigem Spalt und kreisförmiger Schneide also ein abwechselndes Ausbauchen und Zusammenziehen, eine Art Pulsieren der ringförmigen Lamelle. Dies Pulsieren bringt das umgebende Medium zum Mitschwingen oder, akustisch, zum Tönen.

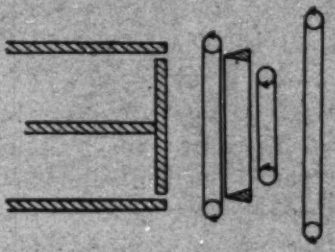


Fig. 4.

Es wird weiter auch hier bei kreisförmigem Spalt zu erwarten sein, daß der Ton mit zunehmendem Schneidenabstand und sinkender Tonhöhe plötzlich in die nächsthöhere Oktave überspringt, ein Vorgang, der sich auch mehrfach wiederholen kann. Der Grund für diese Oktavensprünge ist in der Theorie der Schneidentöne bei linearem Spalt gegeben: Die durch den

Schneidenabstand veränderte natürliche Frequenz der Wirbelablösung oder die erzwungene Schwingung wird im Falle der Resonanz, d. h. also, wenn der Schneidenabstand gleich dem natürlichen Wirbelabstand ist, das stärkste Pulsieren ergeben. Wegen der starken Dämpfung wird die Resonanzkurve flach sein, also auch bei erheblicher Differenz von f und l wird noch ein, wenn auch immer schwächer werdendes Mitschwingen stattfinden. Nähert sich nun der Schneidenabstand f dem Doppelten des natürlichen Wirbelabstandes l, so wird der Zwang für den erzwungenen Wirbelabstand offenbar viel geringer, wenn die Frequenz der Wirbelablösung sich verdoppelt, so daß $l = f/2$ wird. Damit wird aber $N = 2f/u$, springt also auf die Oktave. Dieser Vorgang kann sich nach ein oder mehrere Male wiederholen, wobei dann $N = 3f/u$, $N = 4f/u$ usw. wird.

Da auch hier die Wirbelgeschwindigkeit u der Ausströmungsgeschwindigkeit N proportional ist, also $u = a' \cdot U$, so wird

$$N = \frac{u}{f} = \frac{a' \cdot U}{f} \quad \text{oder} \quad \frac{N \cdot f}{U} = a'.$$

Die Größe a' wird allerdings einen anderen Wert haben wie bei den Spalttönen; bei den Schneidentönen bei linearem Spalt ist a' gleich etwa 0,38.

Nach dem ersten Oktavensprunge wird entsprechend $N f/U = 2\,a'$, nach dem zweiten $N f/U = 3\,a'$ usw.

Es mußte zur Prüfung dieser Theorie sowohl die Hydrodynamik der Wirbelbildung bei kreisförmigem Spalt mit gegenüberstehender Schneide wie auch die ebenfalls noch nicht untersuchten Schneidentöne bei kreisförmigem Spalt verfolgt werden. Es soll zunächst über die hydrodynamischen Versuche berichtet werden.

a) Apparate.

Versuchsanordnung und hydrodynamischer Apparat (Fig. 2) waren dieselben wie bei der Hydrodynamik der Spalttöne, nur stand dem kreisförmigen Spalt jetzt eine 20 mm breite Ringschneide aus Messing gegenüber, welche mit drei Streben auf einer Düse saß. Mit der Düse konnte der Ringkeil auf einem Stiel, der senkrecht und zentrisch in den Spaltdeckel eingeschraubt war, in die geeignete Entfernung zum Spalt gebracht werden. Die Streben gingen senkrecht vom Stiel aus,

bogen in einer Entfernung, welche gleich der Länge des Ringradius war, senkrecht zur unteren Kante des Keiles um. Die untenstehende Fig. 5 zeigt den kreisförmigen Spalt mit der davor sitzenden Ringschneide.

Der Ringkeil mußte genau konzentrisch zur Mitte des Keiles sitzen; ferner mußte bei der in Betracht kommenden Entfernung vom Spalt jeder Punkt der Schneide mindestens einen auf 0,1 mm genau gleichen Abstand vom Spalt haben.

Fig. 5.

Waren diese Bedingungen nicht erfüllt, so war die Wirbelbildung ungleichmäßig oder sie versagte.

Für die Wirbelbildung ist weiter erforderlich, daß das einströmende Wasser eine ausreichende Geschwindigkeit, also die Wassersäule eine ausreichende Höhe für eine gegebene Spaltbreite besitzt. Für die verfügbare Apparateanordnung und für die Messung war eine Spaltbreite von 1,5 mm am besten geeignet.

b) Die Wirbelbildung.

Sind alle Bedingungen erfüllt, um die Wirbelbildung zu begünstigen, so setzt sie doch noch nicht sofort nach Auslösung der Strömung ein.

Es bildet sich zunächst ein Wirbelsystem wie bei den Spalttönen aus und gleitet an der Außenseite des Ringkeils entlang. Erst nach einiger Zeit setzt die den Schneidentönen eigentümliche Wirbelung ein; die dem Spalt entströmende Wasserlamelle fängt nach einigen Stockungen an zu pendeln und die Wirbel rollen an der Außen- und Innenseite des Keiles entlang. Sieht man vom Spalte in die Richtung der Strömung, so daß die Achse des hydrodynamischen Apparates sich zur Linken befindet, so sind die Außenwirbel rechtsdrehend, die Innenwirbel linksdrehend; die eine Wirbelreihe ist gegen die andere um die halbe Wirbelentfernung versetzt. Neben diesen Hauptwirbelreihen bildet sich am Keil zu jeder Reihe noch ein sekundäres Wirbelsystem aus, dessen Wirbel aber kleiner als die des Hauptsystems und gegen dieses um die halbe Wirbelentfernung verschoben sind. Das sekundäre Wirbelsystem hat den entgegengesetzten Drehungssinn im Vergleich zum primären und entsteht offenbar durch Reibung der Grenzschicht am Keil. An der Unterseite der Ringschneide sieht man also zwei Kármánsche Wirbelreihen hervortreten.

Bei zu geringer Geschwindigkeit des strömenden Wassers fing die Lamelle überhaupt nicht an zu pendeln, es bildete sich ein Wirbelsystem wie bei den Spalttönen, welches von der Ringschneide im allgemeinen geschnitten wurde.

c) Messungen.

Um die Beziehung $N \cdot f/U = i \cdot a'$ $(i = 1, 2, 3, \ldots.)$ zu prüfen, mußten N und U bestimmt werden. N konnte bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit des Wassers gezählt werden, U wurde genau so bestimmt wie bei den Spalttönen.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Messungsergebnisse:

Tabelle VI.

$U = 112$ mm/sec, $f = 13$ mm.

Zeit in Sek.	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot f}{U}$
15	50	3,33		
16	50	3,12		
17	52	3,06	3,12	0,34
16	50	3,12		
16	50	3,12		

Tabelle VII.

$U = 106$ mm/sec, $f = 14$ mm.

Zeit in Sek.	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot f}{U}$
18	50	2,77	2,65	0,35
20	51	2,55		
18	50	2,77		
19	50	2,62		
20	50	2,50		
18	49	2,72		

Tabelle VIII.

$U = 139$ mm/sec, $f = 14$ mm.

Zeit in Sek.	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot f}{U}$
14	50	3,57	3,44	0,35
14,5	50	3,45		
15	51	3,40		
16	53	3,31		
14	50	3,57		
15	50	3,33		

Tabelle IX.

$U = 110$ mm/sec, $f = 15$ mm.

Zeit in Sek.	Zahl der Wirbel in t sec	N	Mittelwert N	$\frac{N \cdot f}{U}$
19	50	2,63	2,50	0,34
20	50	2,50		
22	51	2,27		
20	51	2,55		
21	51	2,43		
19	50	2,63		

Die Abhängigkeit der Frequenz N von f bei konstantem U wird also durch die Hyperbel

$$N = 0{,}34\, U \cdot \frac{1}{f}$$

dargestellt.

Diese Gleichung wurde noch für zwei Werte von U bei verschiedenen Schneidenabständen l geprüft; die Resultate geben die Tabellen X und XI.

Tabelle X.

$U = 140$ mm/sec.

l in mm	N gemessen	N berechnet	$l \cdot N$ gemessen	Mittelwert $l \cdot N/U$
10	4,75	4,76	47,50	0,34
11	4,32	4,32	47,52	
12	4,00	3,97	48,00	
13	3,70	3,66	48,10	
14	3,42	3,40	47,88	
15	3,21	3,17	48,15	

Tabelle XI.

$U = 131$ mm/sec.

l in mm	N gemessen	N berechnet	$l \cdot N$ gemessen	Mittelwert $l \cdot N/U$
10	4,43	4,45	44,30	0,34
11	4,05	4,05	44,55	
12	3,74	3,72	44,88	
13	3,41	3,42	44,53	
14	3,19	3,18	44,66	
15	2,88	2,97	44,70	

Die Pendelung der Wasserlamelle setzte erst bei 10 mm Entfernung des Keiles vom Spalt ein und hörte bei 15 mm auf. Bei einem größeren Abstande a wurde die Lamelle von den im Trog sich bildenden Wasserströmungen in den Ringkeil hineingedrückt.

2. Akustik der Schneidentöne.

a) Apparate und Anordnung.

Es wurden vier Galtonpfeifen verschiedener Größe untersucht. Die Resonanzrohre wurden entfernt. Vor den Spalt wurde genau konzentrisch ein Kreiskeil gesetzt. Seine Träger strebten von der Ansatzstelle an der dem Spalte abgewandten Kante des Keiles um 1 cm nach unten, im rechten Winkel 1 cm nach außen, dann im rechten Winkel 2,5—4 cm je nach der

Größe der Pfeife, nach einem auf dem Spaltrohr verschiebbaren Ring, welcher dort über einer angeritzten Millimetereinteilung verschoben werden konnte, um dem Kreiskeil die entsprechenden Entfernungen vom Spalt zu geben. Fig. 6 gibt drei verschiedene so hergerichtete Pfeifen wieder.

Auch hier mußte die größte Genauigkeit darauf verwandt werden einmal, daß die Schneide zur Mitte des Spaltes konzentrisch war, dann, daß bei den erforderlichen Entfernungen

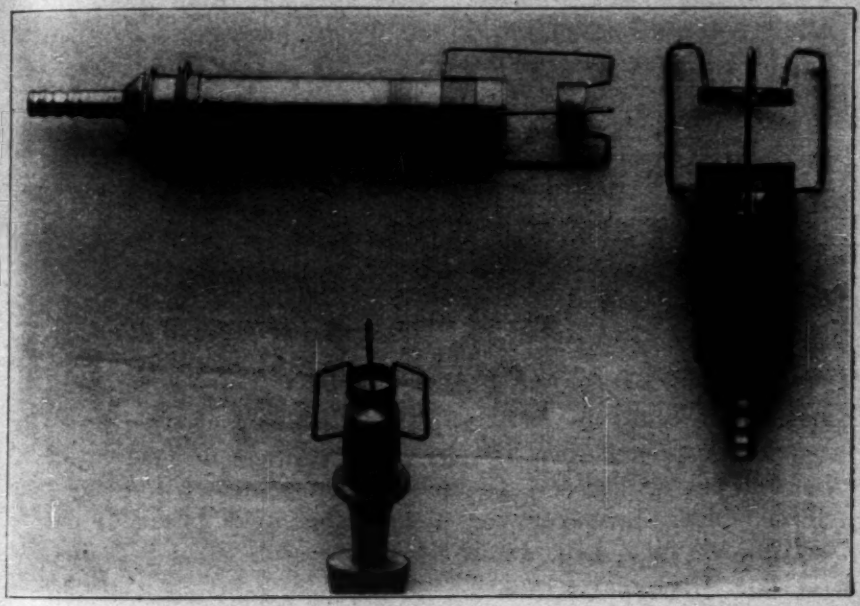


Fig. 6.

der Schneide vom Spalt die Abstände a für alle Punkte der Schneide dieselbe war, um Nebentöne zu vermeiden. Diesem Zwecke diente auch die Führung der Träger.

Die Dimensionen der Pfeifen waren folgende:

Pfeife Nr. I.

Sie hatte ein Spaltrohr von 7,7 cm Länge, 17,5 mm Innenradius und eine Spaltbreite von 0,5 mm. Der Kern war ein abgestumpfter Kreiskegel, dessen verjüngtes Ende auf einer dreieckigen Platte saß. An den Ecken der Platte war der

Kern am Rohr festgeschraubt. Die Luft strömte an den Seiten des Dreiecks vorbei in den Kreisspalt. Die Breite des Kreiskeiles betrug 7 mm.

Pfeife Nr. II

mit einem Spaltrohr von 14 cm Länge, 10,5 mm Innenradius und einer Spaltbreite von 1,00 mm. Der Kern war eine Platte auf einem Stiel, welcher auf einer im Rohr festgelöteten Platte aufgeschraubt war. Letztere verschloß das Rohr über die Hälfte. Der Kreiskeil war 18 mm breit.

Pfeife Nr. III

mit einem Spaltrohr von 33 mm Länge, 9 mm Innenradius, 0,5 mm Spaltbreite, Form und Befestigung des Kernes wie bei Nr. I. Keilbreite 13 mm.

Pfeife Nr. IV

Länge des Spaltrohres 24 mm, Innenradius 5,5 mm, Spaltbreite 0,4 mm, Form und Befestigung des Keiles wie bei Nr. I. Keilbreite 4 mm.

Die Luft zum Anblasen der Pfeife wurde von einer Stahlbombe mit Reduzierventil geliefert und strömte zunächst durch einen Gasometer von 45 cm Höhe und 14 cm Innenradius. Sie ging dann durch die Meßapparate zu den Pfeifen.

Als Meßapparat für die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wurde zunächst ein Rotagasmesser verwandt. Er war aber für die vorliegenden Untersuchungen nicht empfindlich genug. Namentlich für die Pfeife IV waren die Messungen zu ungenau, weil diese Pfeife so außerordentlich geringe Luftmengen zur Tongebung benötigte, daß sich der Schwimmer des Rotaapparates kaum merklich hob. Es wurde daher ein mit Wasser gefülltes Stauungsmanometer hergestellt und die Druckdifferenz mit einem Fernrohr abgelesen. Das Manometer diente nur zur Kontrolle der Konstanz des Druckes, wurde aber nicht auf Strömungsgeschwindigkeit geeicht.

Die Ablesungen konnten bis auf 0,5 mm genau vorgenommen werden; da die Empfindlichkeit des Apparates bei einer vertikalen Stellung des Steigrohres nicht ausreichend war, wurde

sie durch Schrägstellung des Apparates so weit erhöht, daß die Fehler bei der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit U der Luft unter 4 Proz. und bei der Bestimmung der Tonhöhe N unter 5 Proz. liegen.

b) Messungen.

Die Geschwindigkeit der Luftströmung wurde mittels der Formel $U = V/J \cdot t$ bestimmt, worin V das Volumen Luft bedeutet, das in der Zeit t durch den Spalt vom Flächeninhalt J hindurchgeht. Den Wert V zeigte eine Gasuhr an, durch welche die Luft bei gegebenem Manometerstande in der mit der Stoppuhr festgestellten Zeit t hindurchströmte.

Die Höhe N der Töne wurde auf dem Monochord bestimmt. Zunächst wurde bei gegebenem Manometerstand die Frequenz eines Tones festgestellt, dann wurde dieser Ton als Bezugston benutzt, um an ihm bei der Bestimmung jedes Tones einer Messungsreihe immer wieder die Konstanz des Luftstromes nachzuprüfen.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen an den verschiedenen Pfeifen wiedergegeben.

1. Pfeife Nr. I (Länge des Spaltrohres 77 mm, Innenradius 17,5 mm, Spaltbreite 0,5 mm, Kreiskeilbreite 7 mm).

Tabelle XII.

Pfeife Nr. I, $U = 4700$ mm/sec.

f in mm	Erstes Intervall			Zweites Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$
2	725	1450	0,35	—	—	
3	540	1620		—	—	
4	421	1684		—	—	
5	348	1740		750	3750	0,71 = 2 · 0,36
6	—	—		624	3744	
7	—	—		520	3620	
8	—	—		460	3680	

Tabelle XIII.

Pfeife Nr. I, $U = 5600$ mm/sec.

f in mm	Erstes Intervall			Zweites Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$
2	866	1732	0,35	—	—	
3	624	1872		—	—	
4	520	2080		—	—	
5	425	2125		850	4250	0,76 = 2 · 0,38
6	—	—		710	4260	
7	—	—		600	4200	
8	—	—		530	4240	

Die nachstehende Fig. 7 gibt die Kurven wieder; als Abszisse ist der Schneidenabstand f, als Ordinate die Tonhöhe N aufgetragen.

Tabelle XIV.

Pfeife Nr. I, $U = 6000$ mm/sec.

f in mm	Erstes Intervall			Zweites Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$
2	975	1950	0,36	—	—	
3	725	2175		—	—	
4	557	2228		—	—	
5	433	2165		965	4825	0,80 = 2 · 0,40
6	—	—		805	4830	
7	—	—		690	4830	
8	—	—		600	4800	

2. Pfeife Nr. II (Länge des Spaltrohres 140 mm, Innenradius 10,5 mm, Spaltbreite 1 mm, Kreiskeilbreite 13 mm).

Tabelle XV.

Pfeife Nr. II, $U = 3100$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
3	332	996	0,36
4	280	1120	
4,5	262	1179	
5	240	1200	

Tabelle XVI.

Pfeife Nr. II, $U = 3600$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
3	390	1170	0,36
4	320	1280	
4,5	293	1320	
5	270	1350	

Tabelle XVII.

Pfeife Nr. II, $U = 4100$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
3	460	1380	0,35
4	355	1420	
4,5	318	1431	
5	292	1460	

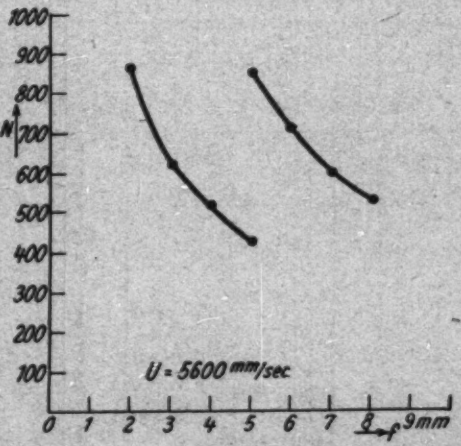


Fig. 7.

3. Pfeife Nr. III (Länge des Spaltrohres 33 mm, Innenradius 9,0 mm, Spaltbreite 0,5 mm, Kreiskeilbreite 13 mm).

Tabelle XVIII.

Pfeife Nr. III, $U = 6200$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
2	1200	2400	
2,5	976	2440	
3	820	2460	0,40
3,5	710	2490	
4	624	2496	

Tabelle XIX.

Pfeife Nr. III, $U = 7200$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
2	1256	2712	
2,5	1080	2700	
3	890	2670	0,38
3,5	780	2730	
4	682	2728	

Tabelle XX.

Pfeife Nr. III, $U = 8500$ mm/sec.

f in mm	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$
2	1642	3284	
2,5	1300	3250	
3	1114	3342	0,39
3,5	960	3360	
4	850	3400	

4. Pfeife Nr. IV (Länge des Spaltrohres 24 mm, Innenradius 5,5 mm, Spaltbreite 0,4 mm, Kreiskeilbreite 4 mm).

Tabelle XXI.

Pfeife Nr. IV., $U = 3100$ mm/sec.

f in mm	I. Intervall			II. Intervall			III. Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 3a'$
1	975	975							
2	600	1200							
2,5	503	1210	0,38						
3	410	1230							
3,5	360	1260		740	2590				
4				630	2520				
4,5				550	2475	0,80 = 2 · 0,40			
5				490	2450				
5,5				443	2400		700	3750	
6							620	3720	1,18 = 3 · 0,39
7							520	3640	
8							446	3568	

Tabelle XXII.

Pfeife Nr. IV, $U = 3300$ mm/sec.

f in mm	I. Intervall			II. Intervall			III. Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 3a'$
1	1200	1200							
2	680	1360							
2,5	550	1375	0,41						
3	460	1380							
3,5	397	1390		780	2750				
4				660	2540				
0,5				500	2500	0,78 = 2 · 0,39			
5,5				451	2481				
6							730	4025	
7							650	3900	
7,5							540	3780	1,14 = 3 · 0,38
8							480	3600	
							440	3520	

Tabelle XXIII.

Pfeife Nr. IV, $U = 3500$ mm/sec.

f in mm	I. Intervall			II. Intervall			III. Intervall		
	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 2a'$	N	$f \cdot N$	$\frac{f \cdot N}{U} = 3a'$
1,0	1350	1350							
1,5	920	1380							
2,0	700	1400							
2,5	570	1425	0,40						
3,0	480	1440							
3,5	420	1470							
4,0				806	2824				
4,5				700	2800				
5,0				620	2790	0,79 = 2 · 0,40			
5,5				540	2700				
6,0				480	2640		801	4420	
6,5							720	4320	
7,0							640	4340	
8,0							610	4270	1,23 = 3 · 0,41
8,5							530	4240	
							490	4215	

Die Fig. 8 gibt die Zahlen der Tab. XXII wieder.

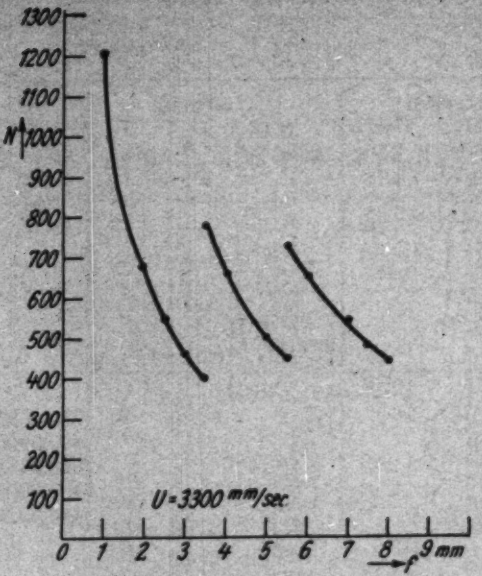


Fig. 8.

Tabelle XXIV.

Pfeife	U in mm/sec	$\frac{f \cdot N}{U} = a'$		
		I. Intervall	II. Intervall	III. Intervall
I	4700	0,35	0,36	—
I	5600	0,35	0,38	—
I	6000	0,36	0,40	—
II	3100	0,36	—	—
II	3600	0,36	—	—
II	4100	0,35	—	—
III	6200	0,40	—	—
III	7200	0,38	—	—
III	8500	0,39	—	—
IV	3100	0,38	0,40	0,39
IV	3300	0,41	0,39	0,38
IV	3500	0,40	0,40	0,41
	Mittelwert	0,37	0,39	0,39

Die Tab. XXIV gibt noch eine Zusammenstellung aller an den vier Pfeifen gewonnenen a'-Werte.

Die Zahlen der vorstehenden Tabellen ergeben durchgehends eine Bestätigung der Theorie auch in quantitativer Hinsicht. Die Gleichung $N \cdot f/U = i\,a'$ findet sich bei allen Pfeifen für verschiedene Strömungsgeschwindigkeit in allen Intervallen bestätigt; allerdings ist, wie auch schon R. Göller[1]) und J. Rieht[2]) für die Schneidentöne bei linearem Spalt fanden, das Produkt $f \cdot N$ nicht völlig konstant, die Kurven sind also keine völlig exakten Hyperbeln, doch sind die Abweichungen gering und vermutlich, wie schon Rieht annimmt, durch die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit infolge der Reibung bedingt. Hier liegen diese Abweichungen so, daß die Werte $f \cdot N$ im ersten Intervall im allgemeinen ansteigen, im zweiten und dritten Intervall mit zunehmendem f abfallen; dieser Abfall ist im dritten Intervall steiler als im zweiten.

Die Werte für $N \cdot f/U = a'$ liegen um den Wert 0,38 herum; die Abweichungen sowohl der akustischen wie der hydrodynamischen a'-Werte liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen. Es ergibt sich also keine erkennbare Abhängigkeit der Konstante a' von dem Durchmesser der Spaltkreise oder der Ringwirbel. Da a' gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeit des Wirbelsystems zur Strömungsgeschwindigkeit ist, bedeutet das, daß, bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit des Wirbelsystems nicht von dem Wirbeldurchmesser abhängt.

Nach der Theorie werden die Spalttöne durch eine Schneide derart modifiziert, daß der Abstand zweier benachbarter gleichdrehender Wirbel mit wachsendem Schneidenabstand f variiert, aber nur bis angenähert $2\,l$, wo l wieder den natürlichen Wirbelabstand bedeutet, dann schiebt sich zwischen Spalt und Schneide noch ein Wirbel in dem Sinne ein, daß N auf $2\,N$ springt. Die Intervallsprünge müssen also in der Entfernung f gleich $2\,l$ der Schneide vom Spalt gesucht werden. Bei den Spalttönen ist nun $l = 4{,}8\,D$ (D = Spaltbreite); infolgedessen müßte das zweite bzw. dritte Intervall bei $f = 4{,}8\,i\,D$ ($i = 2{,}3 \ldots .$) einsetzen.

Bei Pfeife Nr. I beträgt D 0,5 mm, das zweite Intervall setzt auch in der Nähe von $f = 2 \cdot 0{,}5 \cdot 4{,}8 = 4{,}8$ mm ein.

1) R. Göller, Dissertation Gießen 1912.
2) J. Rieht, Dissertation Gießen 1917.

Die Pfeifen Nr. II und III zeigen keinen Intervallwechsel nach den Tabellen, doch war ein solcher vorhanden, nur waren die Töne nicht mehr so klar, daß eine sichere Messung möglich gewesen wäre. Pfeife Nr. IV mit einer Spaltbreite von $D = 0{,}4$ mm müßte mit ihrem Intervallwechsel bei f gleich $2 \cdot 0{,}4 \cdot 4{,}8 = 3{,}84$ mm und bei f gleich $3 \cdot 0{,}4 \cdot 4{,}8 = 5{,}76$ mm beginnen. Gefunden wurden sie bei etwa 3,5 und 5,5 mm. Ein genaue Übereinstimmung des Schneidenabstandes bei den Oktavensprüngen mit dem doppelten oder dreifachen Wert des natürlichen Wirbelabstandes ist aber auch nicht zu erwarten, da je nach der Seite, von der man an die Umschlagsstelle herankommt, der Sprung verschieden liegt und eine Art Verzögerung der Labilität sich zeigt.

Der Übergang dieser Schneidentöne bei kreisförmigem Spalt wird ebenso wie bei denen bei linearem Spalt erreicht durch Ansetzen eines Resonanzrohres, das die Frequenz des Schneidentons in weiten Grenzen regelt; es liegt also auch hier ein doppelt gekoppeltes System vor, wie das für die Pfeifen mit geradem Spalt schon früher[1]) auseinandergesetzt wurde. Mit dem Vorstehenden ist daher die Theorie der Galton- und der Lokomotivpfeifen im wesentlichen klargelegt.

Zusammenfassung.

Die Arbeit gibt zunächst die Erweiterung der vom Verf. (F. K.) gegebenen Theorie der Wirbelbildung (und Spalttöne) an geradem Spalt auf kreisförmige Spalten. Es wird die periodische Ablösung abwechselnd nach innen und nach außen rotierender Ringwirbel beim Ausströmen von Wasser aus kreisförmigen Spalten nachgewiesen und die theoretisch abgeleitete Beziehung, nach der das Produkt aus Wirbelfrequenz und Spaltbreite, dividiert durch die Strömungsgeschwindigkeit, konstant sein muß, bestätigt. Die Konstante hat für kreisförmige und gerade Spalte denselben Wert.

Dann wird die Theorie der Wirbelablösung bei kreisförmigem Spalt mit gegenüberstehender Ringschneide analog der für gerade Spalten entwickelt und in hydrodynamischen und akustischen Versuchen geprüft. Der Schneidenabstand f regelt die Wirbelablösung, so daß jetzt $N \cdot f/U = a'$ ist.

1) F. Krüger, Ann. d. Phys. 62. S. 690. 1920.

Die Tonerzeugung geschieht durch ein Pulsieren der ausströmenden ringförmigen Lamelle, indem abwechselnd ein nach innen rotierender Wirbelring an der Innenseite der Ringschneide und ein nach außen rotierender an der Außenseite der Schneide entlang läuft. Die Oktavensprünge treten ebenso auf und erklären sich ebenso wie bei der Wirbelablösung an geradem Spalt. Die Werte der Konstanten a' aus den hydrodynamischen und den akustischen Versuchen stimmen überein und auch mit den, aus den Versuchen an geradem Spalt gewonnenen. Das heißt, daß ein merklicher Einfluß des Durchmessers der Ringwirbel auf die Geschwindigkeit des Wirbelsystems nicht vorhanden ist. Die Arbeit enthält die Theorie der Galton- und Lokomotivpfeifen, bei denen nur noch ein Resonanzrohr seinen Einfluß auf die Schneidentöne geltend macht.

Die Messungen sind im wesentlichen im Jahre 1920 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr ausgeführt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. April 1920.)

14. *Zur Kenntnis der Borsäurephosphore;* *von Rudolf Tomaschek.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Durch die Entdeckung der Fähigkeit gewisser organischer Stoffe, in Bortrioxydhydraten nachzuleuchten[1]), ist eine neue Klasse von „Phosphoren" der Untersuchung zugänglich gemacht worden. Neue Möglichkeiten liegen dadurch vor sowohl zur Erweiterung der Anschauungen über den Mechanismus der Phosphoreszenz als auch zum Studium des feineren Aufbaus der nachleuchtenden organischen Stoffe. Um sie auszunützen, muß das Gebiet exakter Forschung zugänglich gemacht werden und es scheint zunächst unerläßlich, eine genaue Analyse der hier auftretenden Erscheinungen vorzunehmen, unter Zuhilfenahme derjenigen Erfahrungen, die sich aus den Untersuchungen über die Phosphoreszenz der Metalle bereits ergeben haben.

Zweck vorliegender Arbeit war also zunächst, die Eigentümlichkeiten der Borsäurephosphore bezüglich der Emission, Erregungsverteilung, Absorption und des Abklingens einer näheren Untersuchung zu unterziehen und zu versuchen, die Mannigfaltigkeit dieser Vorgänge, die infolge der Kompliziertheit der hier in Betracht kommenden Moleküle auch selbst als ziemlich verwickelt sich ergeben, den bis jetzt in der Phosphoreszenz vorliegenden Gesichtspunkten unterzuordnen und so ein Bild von den Vorgängen zu gewinnen.

Hierbei haben sich die heute vorhandenen Kenntnisse, wie sie durch die Arbeiten Hrn. Lenards und seiner Mit-

1) E. Tiede, Ber. Deutsch. chem. Ges. 53. S. 2214. 1920. E. Tiede und F. Büscher, a. a. O. S. 2210. 1920. E. Tiede und P. Wulff, a. a. O. 55. S. 588. 1922.

Das Gebiet der Phosphore mit organischen Stoffen als Leuchtstoffen wurde von E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. S. 449. 1888 erschlossen, indem die Umwandlung der Fluoreszenz in Phosphoreszenz durch Verfestigung des Lösungsmittels bewerkstelligt wurde. In dasselbe Gebiet gehören die Arbeiten von J. v. Kowalski, Phys. Zeitschr. 12. S. 956. 1911.

arbeiter[1]) an den einfacheren Verhältnissen der Metallphosphore gewonnen worden sind, als sehr geeigneter Wegweiser gezeigt, ohne den wohl ein Zurechtfinden hier schwer möglich gewesen wäre. Wir finden eine Reihe neuartiger Züge im Erscheinungsbild der Phosphoreszenz und wir glauben dieselben von den hier angegebenen Gesichtspunkten aus übersichtlich darstellen zu können.

Ausgangsstoffe. Zur Verfügung stand eine größere Menge Ausgangsmaterial zu 5 Phosphoren[2]), und zwar Phthalsäureanhydrid in der Mischung 1 Teil Phth. zu 500 Teilen Borsäure, ferner Terephthalsäure (1 : 1000), Uranin (= Na-Fluoreszein) (1 : 3000), Naphthalsäureanhydrid (1 : 1000) und Phenanthren (1 : 100). Die Phosphore wurden in der von den Herren Tiede und Wulff angegebenen Weise[3]) durch vorsichtiges Erhitzen meist direkt in den zur Untersuchung notwendigen Gefäßen hergestellt, wobei sich unschwer auch dickere, fast klar durchsichtige Schichten herstellen lassen. Wo es sich um vergleichende Messungen bei ein und derselben Phosphorart handelte, wurde eine größere Menge des Phosphors auf einmal hergestellt, in der Reibschale fein zerrieben und in der bei den Schwermetallphosphoren gewohnten Weise in Pulverform untersucht. Durch das Pulverisieren wird hierbei, wie bereits von den Herren Tiede und Wulff festgestellt, die Intensität des Nachleuchtens nicht vermindert, wie dies bei den Erdalkaliphosphoren so deutlich auftritt, was man hier allerdings auf die ziemliche Weichheit des Materials zurückführen kann. Jedoch zeigt es sich auch, daß sowohl selbst die Einwirkung stärksten Druckes mittels der hydraulischen Presse als auch die Wirkung kräftiger Hammerschläge (welche beide Mittel bei Erdalkaliphosphoren starke Druckzerstörung ergaben), keine merkbare Verminderung der Intensität des Nachleuchtens hervorruft. Dies läßt darauf schließen, daß unter diesen Bedingungen keine Zerstörung der phosphoreszenzfähigen Bestandteile (Zentren) eintritt, und man muß annehmen, daß entweder diese Zentren nicht — wie

---

1) Vgl. z. B. das Literaturverzeichnis bei P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht I, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1917. A. 5. S. 3.

2) Das Ausgangsmaterial ist in liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. E. Tiede dem Radiol. Institut zur Verfügung gestellt worden.

3) a. a. O., S. 595.

bei den Erdalkaliphosphoren — sperrig gebaut sind[1]) oder daß eine gewisse Deformation der Zentren infolge der Plastizität[2]) des Grundmaterials nur sehr kurzdauernd und im Mittel ohne Einfluß auf das Nachleuchten ist.[3]) Daß der Bau der Zentren ein anderer sein muß als bei den Erdalkaliphosphoren, zeigt besonders auch der nur sehr geringe Einfluß der Temperatur auf das Abklingen. Es wäre kein Anlaß, besondere, Energie isolierende Hohlräume um die Zentren anzunehmen.

A. Untersuchung der Emission.

Methode. Zur Erregung diente eine wassergekühlte Eisenbogenlampe oder ein Lenardsches Zinkfunkenphosphoroskop.[4]) Die okulare Betrachtung geschah durch ein Kugelspektralphotometer[5]) mit in Wellenlängen geteilter Skala. Ergänzend wurden photographische Spektralaufnahmen ausgeführt, um auch das ultraviolette und ultrarote Gebiet in den Rahmen der Betrachtung ziehen zu können. Es wurde ein kleiner Quarzspektrograph mit Cornuschem Prisma bei Belichtung des Phoshpors im Phosphoroskop verwendet. Bei etwa vier Schlägen des Induktors in der Sekunde und ziemlich engem Spalt waren etwa 15—20 Minuten zu einer Aufnahme erforderlich. Für die Aufnahmen im sichtbaren Gebiete wurden die Platten (Hauff-Ultra-Rapid) sensibilisiert.[6]) Es zeigten

---

1) P. Lenard, Elster- u. Geitel-Festschrift 1915. S. 669. Es ist übrigens kein Anlaß vorhanden, die Zentren im vorliegenden Falle als sehr groß anzunehmen, da das Nachleuchten nur von kurzer Dauer ist. Erwähnt sei aber, daß bei den Erdalkaliphosphoren selbst die Momentanzentren druckzerstörbar sind, über deren Größe allerdings noch nichts bekannt ist. Vgl. H. Kuppenheim, Dissertat. Heidelberg 1922.

2) Wie Hr. H. Kuppenheim, a. a. O., gezeigt hat, wirkt bei den Erdalkaliphosphoren allseitiger Druck nicht durckzerstörend. Es wäre möglich, daß bei den vorliegenden Phosphoren infolge der Weichheit des Grundmaterials keine scherenden Kräfte auftreten, sondern sich, wie in einer Flüssigkeit, allseitiger Druck ausbildet.

3) Zur Stütze dieser Ansicht sei darauf hingewiesen, daß bei druckzerstörten Erdalkaliphosphoren schon geringes Erwärmen weit unterhalb der Bereitungstemperatur zur Wiederherstellung genügt.

4) W. Hausser, Ztschr. f. Instrumentkde. 30. S. 278. 1910.

5) J. v. Kowalski, Phys. Ztschr. 15, S. 322. 1914.

6) Als Sensibilisatoren dienten Pinachrom, Pinachromblau und Dicyanin (Höchst). Es sei hier darauf hingewiesen, daß infolge der nur selektiven spektralen Empfindlichkeitssteigerung durch die Sensibilisatoren

jedoch nur die Phthalsäureanhydrid- und Terephthalsäurephosphore ein weiter ins Ultraviolett gehendes Nachleuchten, alle anderen Phosphore ergaben bloß die auch okular sichtbare Emission in den Grenzen von 650—400, was wohl auf die gegen das Ultraviolett hin sehr stark ansteigende Absorption der Phosphore (siehe später) zurückzuführen sein könnte. Um auch Aufnahmen bei höherer Temperatur machen zu können, wurde eine zum Phosphoroskop passende Heizvorrichtung[1]), bestehend aus einem auf einer dicken Asbestunterlage vertikal stehenden, elektrisch heizbaren Nickelband, das durch Glimmer bedeckt ist verwendet. Gegen dieses kann ein auf einer Seite mit einem Quarzfenster verschlossener Aluminiumtrog gepreßt werden. Die Vorrichtung läßt sich leicht mittels geeignet schmelzender Substanzen eichen und gestattet, eine beliebig hohe Temperatur dauernd konstant zu halten. Auch bei höheren Temperaturen zeigte sich (mit den beiden oben erwähnten Ausnahmen) kein Auftreten von ultravioletter oder ultraroter Emission von merklicher Helligkeit.

Die beobachteten Erscheinungen im einzelnen waren folgende.

1. *Phthalsäureanhydrid.* Das Nachleuchten ist bei Zimmertemperatur hell blauviolett. Das Emissionsspektrum besteht aus breiten, verwaschenen Banden. Auf einem kontinuierlichen, bei etwa 620 $\mu\mu$ beginnenden, namentlich in Blau sehr hellen Untergrund treten — besonders im späteren Nachleuchten — zwei Banden nicht sehr deutlich hervor, eine violette 455—385 und eine grüne 545—500. Das Abklingen beider Banden scheint ziemlich übereinstimmend zu erfolgen, denn es ist kein Farbwechsel während des Abklingens bemerkbar. Die Banden wurden mittels des Kugelspektralphotometers bei Erregung im Phosphoroskop während der Zeit von 0,04 bis 0,17 Sek. nach Erregung ausphotometriert. Die Temperatur des Vergleichslichts wurde mit einem optischen Pyrometer bestimmt. Daraus ließ sich nach dem Wienschen Strahlungs-

---

sich eine vollkommen getreue Wiedergabe, namentlich der Intensitätsverteilung innerhalb der Banden, oft nicht über das ganze Spektrum hin erzielen läßt, weshalb okulare Beobachtung im sichtbaren Gebiete der Photographie vorzuziehen ist.

1) Zu beziehen als Nebenapparat zum Funkenphosphoroskop durch Hrn. Eichler, Mechaniker des Physikal. Instituts in Heidelberg.

gesetz die relative Energie der Strahlung der einzelnen Banden berechnen. Es wurde zur Messung ein Intervall von 10 $\mu\mu$ ausgeblendet. Es ergab sich, wenn man die Energie der Emission bei 525 $\mu\mu$ = 1 setzt, die der violetten bei 425 $\mu\mu$ zu 1,4.

Um zu untersuchen, ob die beiden Hauptemissionen tatsächlich als verschiedene Banden im Sinne Hrn. Lenards aufzufassen sind und sich demgemäß bei Temperaturänderung verschieden verhalten, wurde die Emission bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Okular läßt sich bei Temperaturerhöhung kein merklicher Unterschied in der Farbe des Nachleuchtens feststellen. Von + 80° ab wird das Nachleuchten schwächer und ist bei + 160° schon ganz kurz, bei etwa + 165° ist der Phosphor geschmolzen und das Nachleuchten verschwunden. Die photometrische Untersuchung ergab jedoch daß bei + 100° die Intensität (gemessen unter den oben angegebenen Bedingungen[1]) der violetten Emission auf 0,14 der Intensität bei 20° die der grünen auf 0,25 gesunken war. Es ist jedoch nicht ohne weiteres gestattet, hieraus auf die Zugehörigkeit der verschiedenfarbigen Emissionen zu verschiedenen Zentrensorten zu schließen, vgl. S. 623. Bei tiefen Temperaturen bis — 170° ändert sich weder die Farbe des Nachleuchtens noch dessen Dauer in merklicher Weise. Auch das Emissionsspektrum zeigt keine wesentliche Veränderung und selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft ist keine Verschärfung der Banden wahrnehmbar.

2. Terephthalsäure. Die Emission und auch die sonstigen Eigenschaften dieser Phosphore sind fast übereinstimmend mit denen des Phthalsäureanhydrids, doch zeigen die ersteren ein helleres und dauernderes Nachleuchten.[2]) Die Farbe des

1) In dieser Verschiedenheit kann also auch noch eine Verschiedenheit der Abklingungsgeschwindigkeit enthalten sein. Vollkommenen Aufschluß könnten hier nur Messungen der vollen Lichtsumme der einzelnen Spektralbezirke bei verschiedenen Temperaturen ergeben. Es ist aber wohl hierbei auch der Einfluß des kontinuierlichen Untergrundes nicht zu vernachlässigen.

2) Über die Verwaschenheit der Banden bei Anwesenheit von Carboxylgruppen und den Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Fluoreszenz vgl. H. Ley u. K. v. Engelhardt, Ztschr. phys. Chem. 74. S. 7 u. 15. 1910, vgl. auch J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, II. S. 233. Leipzig 1911. Auch bei der „progressiven" Phosphoreszenz leuchten die Paraverbindungen am intensivsten und dauerndsten; vgl. J. v. Kowalski, Phys. Ztschr. 12. S. 959. 1911.

Nachleuchtens ist violett-blau. Im Spektrum treten über dem schwach bei etwa 610 $\mu\mu$ beginnenden und sich mit wachsender Stärke gegen kürzere Wellen ausbreitenden kontinuierlichen Untergrund nur wenig zwei breite, verwaschene Banden hervor, eine violette 470—390 und eine grüne 545 bis 490 $\mu\mu$. Die Energieverhältnisse (siehe oben) sind grün (525 $\mu\mu$): violett (430 $\mu\mu$) = 1 : 1,4.

Das Nachleuchten ist bei +140° nach Erregung noch sehr gut, nimmt dann zwischen 165—170° sehr rasch ab, wobei der Phosphor gleichzeitig zu erweichen und zu schmelzen beginnt, worauf das Nachleuchten verschwindet. Bei + 160° zeigte das Nachleuchten, verglichen mit einem Phosphor von + 20° keinen wesentlichen Farbenunterschied, nur das letzte Nachleuchten erschien mehr grünlich. Dem entspricht auch die Intensitätsmessung. Bei + 100° war die Helligkeit des Nachleuchtens (im Phosphoroskop gemessen) im Grün auf 0,78, im Violett auf 0,55 der Intensität bei Zimmertemperatur gesunken. Verglichen mit den Zahlen des Phthalsäureanhydrids kommt auch das dauerndere Nachleuchten der Terephthalsäure zum Ausdruck. Auch hier sind bei tiefer Temperatur bis zu — 170° die Banden noch sehr unscharf (obwohl es fast den Anschein hat, als ob sich eine Differenzierung der Maxima ausbilden wollte), und weder Dauer noch Farbe des Nachleuchtens merklich geändert.

3. Uranin. Zeigt stark weißliches blaugrünes Nachleuchten bei Zimmertemperatur. Sein Spektrum zeigt bereits den Übergang von den verwaschenen Spektren, wie sie bei den beiden vorhergehenden Phosphoren beobachtet werden, zu dem später zu besprechenden Schmalbandentypus. Neben einem nicht weiter auflösbaren Untergrund, der, bei etwa 620 $\mu\mu$ beginnend und von 595 an stärker werdend, bis ins Violett reicht, lassen sich drei Emissionsmaxima: 565—545, 520—505 und 485—465 aussondern. Die obere Temperaturgrenze dieser Phosphore liegt auffallend niedrig, bei + 90° ist bereits kein Nachleuchten mehr feststellbar. Bemerkenswert ist auch der — bereits von den Herren Tiede und Wulff beschriebene[1]) — Farbwechsel des Phosphors bei tiefen Temperaturen, der sonst bei keinem der Phosphore beobachtet wurde. Bei etwa — 25°

1) E. Tiede u. P. Wulff, a. a. O. S. 591.

beginnt das Nachleuchten des kurzwelligen Teiles des Spektrums bereits sehr schwach zu werden, während der langwelligere Teil unverändert sein starkes Nachleuchten behält, ja eher mit fortschreitend tieferer Temperatur an Intensität zunimmt.[1]) Das dann rein gelbe Nachleuchten besteht aus einem breiten Band von 630—580 $\mu\mu$, welches Struktur zu haben scheint, die jedoch auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch nicht genügend auflösbar ist. Über die weiteren hier noch vorliegenden Verhältnisse vgl. im folgenden, S. 624.

Bemerkenswert ist bei diesem Phosphor auch das starke gelbgrüne Momentanleuchten, welches sehr an die Fluoreszenz wässeriger Uranlösungen erinnert. Unabhängig von dem oberhalb 90° verschwindenden Dauerleuchten bleibt das Momentanleuchten auch oberhalb dieser Temperatur bestehen und ist selbst dann noch sehr merklich, wenn der Phosphor schon geschmolzen ist.[2]) Der Momentanprozeß steht also hier in voller Analogie zum Fluoreszenzleuchten.[3])

4. Naphthalsäureanhydrid. Das Nachleuchten ist rein gelb und gleicht dem des Uranins bei tiefen Temperaturen. Die Emission dieses Phosphors zeigt bereits schmale getrennte Banden, und zwar sind im Spektroskop neben einem schwachen, von etwa 640 $\mu\mu$ an beginnenden Untergrund zwei sehr gut ausgebildete, gegen das kurzwellige Ende recht scharf abfallende Banden bei (596)—573 und (555)—530 $\mu\mu$ sichtbar. Es

---

1) Vgl. dazu die Angabe von J. v. Kowalski, daß bei der „progressiven Phosphoreszenz" bei abnehmender Temperatur die längeren Wellen in der Emission vorherrschen, Compt. Rend. 151. S. 810. 1910. Vgl. auch J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, II. S. 221, woselbst auch eine Deutung der Kowalskischen Beobachtungen gegeben ist; ferner P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung, I. u. IV., Sitzungsber. Heidelb. Akad. A. 5. Abh. 1917. S. und 11. Abh. 1918. S. 35, über den Einfluß der Wärmebewegung auf die Geschwindigkeit des rückkehrenden Elektrons.

2) Auch bei den Erdalkaliphosphoren zeigt sich der *m*-Prozeß in weitgehendem Maße von der Temperatur unabhängig. Vgl. H. Kuppenheim, a. a. O.

3) Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Temperatureigenschaften und der Erregungsverteilung des *d*-Prozesses, der wahrscheinlich den Benzolring als Träger hat, und des gelbgrünen *m*-Leuchtens liegt es nahe, für letzteren andere Stellen im Molekül als maßgebend anzunehmen. Dem entspricht vollkommen die Anschauung von J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik III. S. 243. 1915, über die Zentren der gelbgrünen Fluoreszenz des Fluoreszeins.

scheinen Andeutungen einer weiteren Bande bei 510—495 vorhanden zu sein. Die beiden Banden sind miteinander gekoppelt. Das Verhältnis ihrer Intensitäten (gemessen wie oben angegeben) betrug bei 20° 580 $\mu\mu$: 540 $\mu\mu$ = 1,2 : 1; bei + 90° ist das Verhältnis der Intensitäten noch dasselbe: Die Messung ergab für 580 $\mu\mu$ eine Abnahme auf 0,70, für 540 $\mu\mu$ auf 0,68 der Intensität bei 20°. Der Unterschied liegt vollkommen innerhalb der Versuchsfehler. Bei — 55° ist das Nachleuchten nicht wesentlich anders als bei Zimmertemperatur. Die Banden sind etwas schmäler (etwa 20 $\mu\mu$); im kurzwelligen Teile des Spektrums ist nur sehr schwaches Nachleuchten bemerkbar. Bei — 170° ist die Erscheinung nicht wesentlich geändert, der kontinuierliche Grund ist fast ganz verschwunden, wodurch die Banden deutlicher und enger erscheinen. Sie zeigen Struktur und es sind in jeder je zwei Maxima zu erkennen. Von 610 $\mu\mu$ an steigend ist ein Maximum im Gebiet 605—593, dann weiter steigend eines bei 587—573 mit sehr steilem Abfall gegen das kurzwellige Ende. Die zweite Bande ist analog gebaut, das erste Maximum liegt zwischen 560—550, das zweite zwischen 545—530 mit steilem Abfall bei 530.

Das schon bei Zimmertemperatur kurze Nachleuchten ist noch bei + 160° hell, wenn auch noch kürzer dauernd. Bei etwa 170° tritt unter Erweichung und Schmelzen plötzlich das Nachlassen des Nachleuchtens ein. Dies ist bei höherer Temperatur etwas mehr weißlich, infolge des Auftretens einer schwachen violetten Bande, deren Lage (Maximum bei etwa 430) wohl nur zufälligerweise mit dem Maximum des *m*-Leuchtens übereinstimmt. Dieses ist sehr hell und besteht aus einer violetten Bande bei 450—420 mit schwacher Fortsetzung bis ins Grün. Wie beim Uranin bleibt auch hier das Momentanleuchten selbst dann noch bestehen, wenn der Phosphor geschmolzen ist.[1])

5. Phenanthren. Das Nachleuchten ist grün, das Spektrum ist ein typisches Schmalbandenspektrum, bestehend aus fünf Banden, deren Lage bei Zimmertemperatur 595—570, 552—532,

1) Es ist also auch hier Analogie des *m*-Prozesses mit der Fluoreszenz anzunehmen, vgl. S. 618, Anm. 3. Naphthalsäureanhydrid fluoresziert tatsächlich in Lösung (konzentierte Schwefelsäure) violett. Vgl. H. Kauffmann, Fluoreszenz und chemische Konstitution, S. 37, Stuttgart 1906.

518—498, 477—460 und (445—425) ist. Letztere Bande ist sehr schwach.

Die relative Energie der Banden ist (wie S. 615 angegeben gemessen) von den längeren zu den kürzeren Wellen fortschreitend gleich 20 : 29 : 20 : 6,5. Die Banden funktionieren gemeinsam.[1]) Es nehmen z. B. bei Temperaturerhöhung alle in gleicher Weise an Intensität (gemessen in einem Bereich gleicher Dauer nach Erregung, vgl. oben) ab. Es beträgt bei 80° die Intensität des Nachleuchtens, verglichen mit der Intensität unter den gleichen Bedingungen bei 20°:

λ in $\mu\mu$	Relative Intensität
580	0,32
546	0,32
507	0,33
468	0,30

also innerhalb der Versuchsfehler für alle Banden gleich.

Bei etwa 160° erfolgt ziemlich rasch das Aufhören des Nachleuchtens. Im geschmolzenen Zustande ist kein Nachleuchten und auch kein *m*-Leuchten bemerkbar. Bei — 60° sind die Banden etwas schmäler, ungefähr 15 $\mu\mu$. Bei — 170° tritt der Bau der Banden deutlicher hervor; sie erweisen sich genau so wie beim Naphthalsäureanhydrid als nach längeren Wellen abschattiert, nach kurzen Wellen steil abfallend.[2]) Die Maxima lassen sich genauer ausmessen als bei Zimmertemperatur und ergeben die Werte: 575—537—500—463—(430). Es scheint eine kleine Verschiebung der Banden nach Violett bei tiefen Temperaturen vorhanden zu sein.[3]) Die Bande 425—445 ist deutlicher als bei Zimmertemperatur.[4]) Man hat den Eindruck, als ob sich die Banden in viel schmalere Bestandteile auflösen ließen, doch ist die Aufspaltung noch immer nicht genügend. Nur bei den beiden violetten Banden

1) Vgl. auch S. 632 über monochromatische Erregung.

2) Auch die Fluoreszenzbanden des Phenanthrens in alkoholischer Lösung zeigen diese Form. Vgl. E. Dickson, Ztschr. wiss. Photogr. 10. S. 191. 1912. Ebenso die Spektren, welche bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen nach Goldstein beim Phenanthren auftreten. Vgl. O. Fischer, Ztschr. wiss. Photogr. 6. S. 309. 1908.

3) Diese Lagen der Maxima sind, als am wenigsten durch äußere Einflüsse gestört, den späteren Betrachtungen zugrunde gelegt.

4) Dies ist wohl der Fall infolge der allgemein etwas größeren Aufspeicherung und des Verschwindens des kontinuierlichen Untergrundes

waren Anzeichen einer Zweiteilung ähnlich dem Naphthalsäureanhydrid bemerkbar.

Das Spektrum dieser Phosphore ähnelt sehr dem Fluoreszenzspektrum des dampfförmigen Phenanthrens[1]), welches ebenfalls aus vier schmalen Banden besteht, deren Lage 432—408—388—372 ist.[2]) Die Bande bei 432 fällt mit der betreffenden Bande des Borsäurephosphors zusammen. Trägt man die Schwingungszahlen der Banden als Ordinate, ihre Stellenzahl als Abszisse auf, wobei man die Koinzidenz der Bande 432 benutzt, so erhält man annähernd eine Gerade, vgl. Fig. 1. Eine weitere Stütze für die Zusammengehörigkeit dieser Spektren ergibt sich aus den Beobachtungen an dem durch Kathodenstrahlen erregten Spektrum des Phenanthrens nach Goldstein.[3]) Es besteht aus folgenden Banden[4]):

(645,0—586,5—573,0—556,5)
—539,5—462—434—411.

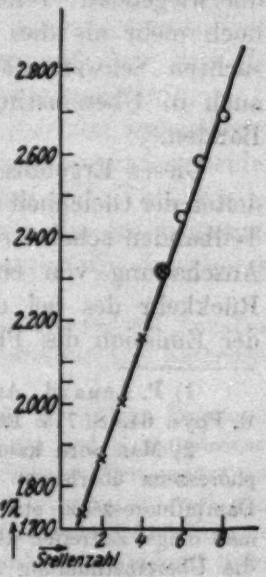


Fig. 1.

Mit dem Dampffluoreszenzspektrum stimmen überein die Banden 434 und 411, mit dem Borsäurephosphoreszenzspektrum die Banden 573—539—462—434. Doch sind die Helligkeitsverhältnisse bei der Kathodenstrahllumineszenz andere, indem die kurzwelligen Banden bei weitem an Intensität überwiegen. Auf diese Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen ist wohl auch das Fehlen der bei den vorliegenden Phosphoren beobachteten Bande bei 500 $\mu\mu$ im Kathodenlumineszenzspektrum zurückzuführen. Die bei den Borsäurephosphoren nicht beobachtete Bande bei 556,5 ist auch im Kathodenlumineszenzspektrum nur sehr schwach; die Banden 586,5 und 645 verschwinden bei den Borsäurephosphoren wohl im kontinuierlichen Untergrund.

1) T. S. Elston, Astrophys. Journ. 25. S. 155. 1907.

2) Gemessen an den bei Elston, a. a. O., wiedergegebenen Photogrammen.

3) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. 1904. S. 156 u. 185.

4) O. Fischer, Ztschr. f. wiss. Photogr. 6. S. 319. 1908.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Spektren der Dampffluoreszenz und der Borsäurephosphoreszenz durch Multiplikation der Wellenlängen mit einem konstanten Faktor (entsprechend einer anderen Dielektrizitätskonstante der Umgebung[1]) nicht zur Koinzidenz bringen lassen. Diese auch bei den Erdalkaliphosphoren für die Emissionsbanden nur angenähert gültige Beziehung scheint im vorliegenden Falle überhaupt nicht anwendbar zu sein. Dies läßt[2]) darauf schließen, daß es sich hier um Elektronenbahnen handelt, deren Kraftfelder zum überwiegenden Teile im Inneren des Moleküls verlaufen, noch mehr als dies bei den Metallatomen der bisher untersuchten Schwermetallphosphore der Fall ist.[3]) Dies stünde auch in Übereinstimmung mit der relativen Schmalheit der Banden.[4])

Dieses Ergebnis im Verein mit dem weiter unten behandelten der Gleichheit der Erregungsverteilungen für die einzelnen Teilbanden scheint eine wesentliche Stütze für Hrn. Lenards Anschauung von einem Zwischenmechanismus zwischen der Rückkehr des bei der Erregung entwichenen Elektrons und der Emission des Phosphoreszenzlichtes[5]) zu sein; wobei man

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921.

2) Man wird kaum annehmen können, daß es sich bei der Phosphoreszenz überhaupt um ganz andere Moleküle handelt als bei der Dampffluoreszenz, etwa komplexe Verbindungen mit Borsäure (wobei man obiges Zutreffen als ganz zufällig ansehen müßte und wogegen auch die Übereinstimmung mit dem Kathodenlumineszenzspektrum spricht).

3) Eine bloß lockere Verbindung mit der umgebenden Borsäure würde das Spektrum kaum ändern. Vgl. J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik. II. S. 130. Leipzig 1911.

4) Es entspräche dies auch der Anschauung von J. Stark (a. a. O. III. S. 232. Leipzig 1915), daß Fluoreszenz nur dann in merklichem Betrage zu erwarten ist, wenn der Vorgang während des Ablaufes keinen zu großen äußeren Störungen ausgesetzt ist, sei es durch enge Bindung des Emissionselektrons in dem für die Emission in Betracht kommenden Teile des Moleküls oder durch Abschirmung der äußeren Einflüsse durch günstige Konfiguration des Moleküls. Die schwersten Atome nähern sich wohl in ihrer Kompliziertheit und Geschütztheit der Kraftfelder den bei den organischen Stoffen vorliegenden Verhältnissen, und es scheint nicht aussichtslos, ähnliche Betrachtungen z. B. auf die Fluoreszenz der Uransalze zu übertragen.

5) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung. I. a. a. O. S. 9. Anm. 9. Die Lichtemission bei Rückkehr eines Elektrons ist die Umkehrung der

sich vorzustellen hätte, daß das zurückkehrende Elektron nur die Energie für den Leuchtvorgang liefert, der dann durch die besonderen Verhältnisse, unter denen sich die Emissionselektronen befinden, bestimmt wird.[1]) Da diese Vorgänge nach den vorherigen Ergebnissen alle ganz im Inneren der phosphoreszenzfähigen Moleküle ablaufen müssen und da dies Innere bei einem so umfangreichen Gebäude, wie dies die hier in Betracht kommenden Moleküle sind, wesentlich mehr Möglichkeiten zuläßt, als dies bei den einzelnen Atomen der Metallphosphore der Fall ist, ist auch die erweiterte Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die wir hier fanden, verständlich. Ihre Deutung wird durch ein Eingehen auf den Bau der phosphoreszenzfähigen Moleküle möglich sein müssen.

Der Zusammenhang der Teilbanden. Aus den angegebenen Beobachtungen folgt, daß zwei Spektraltypen zu unterscheiden sind, der erste weist verwaschene Banden auf (Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure), der zweite schmale, gut begrenzte Banden (Naphthalsäureanhydrid, Phenanthren), dazwischen

---

lichtelektrischen Wirkung. Über die Anhaltspunkte für die Annahme eines Zwischenmechanismus vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. S. 188. Heidelberg 1918.

1) Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich aus obiger Beziehung interessante Schlüsse ziehen. Wie sich beim Uranin und Naphthalsäureanhydrid zeigte, treten erst bei einer gewissen höheren Temperatur die kurzwelligen Glieder einer Bandengruppe in der Emission auf, vgl. den folgenden Abschnitt), d. h. das durch das zurückkehrende lichtelektrische Elektron angeregte Emissionselektron kann nun neben der auch bei tiefer Temperatur vorhandenen Emission die violette Bande emittieren. Man kann dies auf eine bei diesen Temperaturen einsetzende umkehrbare Umlagerung im Inneren des Moleküls zurückführen, welche Vorstellung jedoch einige Schwierigkeit besitzt, da die übrige langwellige Emission trotz des Auftauchens der violetten Bande in ihrem Aussehen unverändert bleibt. Eine andere, sich den neueren Anschauungen anschließende Vorstellung wäre die, daß infolge der thermischen Ausdehnung des Materials sich von diesen Temperaturen an nun auch die zu den kurzwelligen Emissionen gehörigen äußeren Bahnen der Emissionselektronen ausbilden können. Ebenso sind beim Phenanthren in Dampfform, wo den Molekülen genügend Raum zur Verfügung steht, die kurzwelligen Banden ausgebildet. Die äußersten Bahnen können sich nur sehr schwer ausbilden (vgl. den Fall bei den äußersten Gliedern der Balmerserie), könnten aber wohl in der Absorption auftreten. In dieser Weise könnte man das gerade bei den Phenanthrenphosphoren sehr schön ausgebildete Absorptionsspektrum (vgl. S. 638) deuten.

sind Übergänge feststellbar (Uranin). Bei allen fünf hier untersuchten Phosphoren ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß es sich nur um die durch die Verwaschenheit oder das Ausbleiben einzelner Teilbanden (vgl. die Definition S. 627) verschiedene Ausbildung einer und derselben Bandengruppe handelt, wie auch ein Vergleich der Wellenlängen der Emissionsbanden lehrt. Um hieraus jedoch weitere Schlüsse ziehen zu können, ist wohl noch die darauf gerichtete systematische Untersuchung einer größeren Anzahl geeignet konstituierter organischer Stoffe notwendig.

Es ist ferner interessant, festzustellen, daß die einzelnen Teilbanden des Dauerleuchtens miteinander gekoppelt sind, so daß sie einen ganzen zusammengehörigen Komplex bilden, sobald es sich um Wirkungen handelt, die von den aufgespeicherten äußeren Elektronen herrühren oder, anders ausgedrückt, daß der ganze Bandenkomplex ein und demselben Zentrum angehört, und daß also nicht etwa wie bei den Erdalkaliphosphoren zu verschiedenfarbigen Banden auch verschiedene Zentren der Aufspeicherung gehören. Dafür sprechen z. B. die Gleichheit der Beeinflussung der einzelnen Teilbanden bei Phenanthren- und Naphthalsäure durch die Temperatur und namentlich die Gleichheit der Erregungsverteilungen.[1]) Besonders anschaulich wird dies aber durch eine Beobachtung gekennzeichnet, die zunächst der oben aufgestellten Annahme zu widersprechen scheint:

Nimmt man (etwa in einem Aluminiumschiffchen) einen Uraninphosphor, der vorher auf -70^0 abgekühlt ist und bei dieser Temperatur erregt ist, kurz nach Erregung, wobei er ein helles, gelbes Nachleuchten ausstrahlt, aus dem Kältebade und legt ihn auf ein erhitztes Blech, so geht nach einigen Augenblicken das gelbe Nachleuchten in Blaugrün über. Im Spektroskop sieht man, während der Temperatursteigerung, daß zunächst die gelbrote Bande leuchtet, dann erscheint die violette und schwach die grüne Bande neben der gelbroten, letztere nimmt schließlich im Vergleich stark an Intensität ab, und die grüne und violette Bande sind zuletzt am besten sichtbar. Man könnte dies in der bei den Erdalkaliphosphoren gewohnten Weise so auffassen, daß die violette Bande sich unterhalb etwa -20^0 im unteren Momentan-

1) Vgl. S. 632.

zustande befindet und bei Temperaturerhöhung zum Nachleuchten gelangt. Daß jedoch diese Deutung nicht zutreffend ist, wobei auch die Gleichheit der Erregungsverteilung sehr auffallend wäre, zeigt folgender Versuch:

Erregt man den Phosphor, wie vorher beschrieben, bei tiefer Temperatur und läßt ihn bei dieser Temperatur abklingen, so zeigt er bis zur letzten Sichtbarkeit ein rein gelbes Nachleuchten. Nimmt man nun den Phosphor aus dem Kältebad und erwärmt ihn rasch, wie vorher angegeben, so tritt kein Aufleuchten mehr auf. Macht man den Versuch in verschiedenen Stadien des Nachleuchtens, so ist das blaugrüne Aufleuchten okular beurteilt immer nur so stark, als nach dem verbliebenen Rest der Lichtsumme der gelbroten Bande zu erwarten ist. Dieselben Versuche wurden auch, um den unteren Momentanzustand der violetten Bande, wenn er tatsächlich vorhanden sein sollte, vollkommen sicher zu erreichen, mit flüssiger Luft mit demselben Ergebnis wiederholt.

Es sind also nicht eigene Zentren vorhanden, welche das zur Emission der violetten Bande gehörige Aufspeicherungselektron festhalten, sondern man muß gemäß den oben entwickelten Vorstellungen annehmen, daß je nach den Temperaturbedingungen ein und dasselbe zurückkehrende Elektron in demselben Leuchtzentrum eine verschiedenfarbige Emission auslöst.[1]) [2])

Zusammenfassender Vergleich mit der Emission der Erdalkaliphosphore. Die vorliegenden Betrachtungen haben gezeigt, daß in der Emission gewisse Abweichungen von den bis jetzt an Metallphosphoren gemachten Beobachtungen bestehen. Bei der Emission der Metallphosphore hat sich ergeben, daß die dabei auftretenden diffusen Banden sich zusammenfassen lassen in Wellenlängenkomplexe, die gemeinsame Erregungsverteilung und gemeinsame Temperatureigenschaften haben.

---

1) Es mahnt dies im Falle der Borsäurephosphore zu besonderer Vorsicht bei Lichtsummenmessungen, da dann die lichtelektrisch gemessene Lichtsumme nicht ohne weiteres definiert ist.

2) Es hat den Anschein, als ob der Wechsel zwischen gelber und violetter Emission Schwankungen zeigte je nach der Vorgeschichte des Phosphors. Ob hier ein Zusammenhang mit den von E. Goldstein (Phys. Ztschr. 13. S. 577. 1912) festgestellten Veränderungen vorhanden vorhanden ist, soll hier nicht weiter untersucht werden.

Es war dies einer der wesentlichen Fortschritte, durch die Hr. Lenard die Klärung der Phosphoreszenzerscheinungen einleitete. Bei jedem der Metallphosphore treten im allgemeinen mehrere solcher Banden ins Spiel, die sich aber durch geeignete Präparation und ihre Verschiedenheit in den oben angeführten Eigenschaften trennen lassen. Obige Definition der Phosphoreszenzbanden läßt sich nicht ohne weiteres auf die Kohlenstoffverbindungsphosphore übertragen. Man muß hier vielmehr einen ganzen Bandenkomplex mit gemeinsamer Erregungsverteilung (also z. B. beim Phenanthren alle fünf Teilbanden) als „Phosphoreszenzbande" im Sinne der Metallphosphore auffassen, wobei jedoch zu beachten ist, daß nicht stets alle Glieder einer solchen komplexen Phosphoreszenzbande vorhanden zu sein brauchen, sondern je nach der Temperatur manchmal verschieden stark ausgebildet sind. Bei den Kohlenstoffverbindungsphosphoren tritt jedoch meist nur ein einziger solcher Bandenkomplex auf, so daß sie in dieser Hinsicht einfacher sind als die Metallphosphore. Beispiele für das Auftreten verschiedener Banden bei ein und demselben Phosphor wären im vorliegenden nur die *m*-Banden des Uranins und des Naphthalsäureanhydrids, für welche wir wohl eine andere Stelle des Moleküls als für die *d*-Bande als Emissionsquelle anzunehmen haben.[1])

Die Berechtigung zu obiger Anwendung der Definition der Phosphoreszenzbande ergibt sich aus der Verfolgung der Vorstellungen, die sich aus der Untersuchung der Metallphosphore entwickelt und zur Zentrenvorstellung geführt haben. Demgemäß ist als Emissionsquelle einer Phosphoreszenzbande ein Metallatom anzusehen, welches in einer bestimmten Weise an seine Umgebung gebunden ist, und dessen Emissionselektronen durch die rückkehrenden Aufspeicherungselektronen zur Emission der Phosphoreszenzbande erregt werden, welche sich infolge der äußeren Einflüsse als diffuse Bande ergibt. Die Eigenschaften einer solchen Bande sind charakteristisch für jedes Metallatom und selbst in verschiedenem Grundmaterial lassen sich die dann auftretenden Banden aufeinander reduzieren. Ist die Art der Bindung des Metallatoms an seine Umgebung eine andere (sind z. B. vielleicht zwei Metallatome

1) Vgl. S. 618, Anm. 3 und S. 619, Anm. 1, über die Anschauungen Starks über die Zentren der sichtbaren Fluoreszenzemission dieser Stoffe.

in einem Zentrum vorhanden), so wird eine andere Bande mit anderen charakteristischen Temperatur- und Erregungseigenschaften emittiert.

Die bei den Erdalkaliphosphoren eingeführte Definition der Bande hat das Besondere, daß zu jeder solchen Bande eine besondere Zentrenart als Emissionsquelle gehört, was bei allen Phosphoren bisher vollkommen bewährt gefunden ist. Eben hiernach haben wir bei den hier studierten Kohlenstoffverbindungsphosphoren als Quelle der *gesamten d*-Emission ein und dasselbe ganze organische Molekül oder einen charakteristischen Bestandteil desselben zu betrachten[1]) (vielleicht den Benzolkern). Das zurückkehrende Elektron erregt auch hier die Emissionselektronen, wobei die Emission jedoch, da infolge des komplizierten Baues die Kraftfelder selbst komplizierter, aber auch unter Umständen geschützter sind, nicht aus einer diffusen Bande, sondern aus mehreren mehr oder weniger scharfen Teilbanden bestehen, je nach den Möglichkeiten, die dem Emissionselektron zur Verfügung stehen[2]), wobei diese je nach der Temperatur verschieden ausgebildet sein können.

Es soll also im vorliegenden unter „Phosphoreszenzbande" oder kurz „Bande" stets ein ganzer zusammengehöriger Bandenkomplex bezeichnet werden, der durch gemeinsame Erregungsverteilung ausgezeichnet ist. Als „Teilbande" bezeichnen wir eine meist eng begrenzte Wellenlängengruppe, die jedoch nur gekoppelt mit anderen analogen Wellenlängengruppen auftritt, wobei alle diese Gruppen durch eine gemeinsame Erregungsverteilung miteinander verbunden sind.

Ausleuchtung und langwellige Tilgung. Wie schon die Herren Tiede und Wulff festgestellt haben[3]), ist es sehr auffallend, daß die Dauer und Intensität des Nachleuchtens

1) Man könnte demgemäß in gewissem Sinne die Metallphosphore als „Atomphosphore", die organischen Phosphore als „Molekülphosphore" bezeichnen.

2) Bei den seltenen Erden scheinen analog den hier auftretenden geschützten innermolekularen Feldern ähnliche geschützte inneratomare Felder für die Phosphoreszenz in Betracht zu kommen, was zu ähnlichen Erscheinungen in der Emission führt wie eine bereits seit längerer Zeit im Gange befindliche Untersuchung nahelegt. Es wirft dies ein besonderes Licht auf den Bau der Atome der seltenen Erden.

3) E. Tiede u. P. Wulff, a. a. O. S. 590.

durch Temperaturänderung nur sehr wenig beeinflußt wird, im Gegensatz zu den Schwermetallphosphoren. Die Dauer und Helligkeit des Nachleuchtens bei der Temperatur der flüssigen Luft ist nicht wesentlich verschieden von der bei Zimmertemperatur und auch sehr rasches Erwärmen des bei tiefer Temperatur erregten Phosphors ruft kein Aufleuchten oder eine wesentliche Veränderung des Abklingungsvorgangs hervor. Im Zusammenhang hiermit steht wohl, daß Ausleuchtung oder langwellige Tilgung in dem bei den Metallphosphoren gewohnten Maße bei keinem der vorliegenden Phosphore festgestellt werden konnten.[1]) Die Versuche wurden mit einer Kohlenbogenlampe von 220 Volt × 50 Weber, deren Licht durch ein Rotfilter filtriert und durch eine Linse konzentriert war, vorgenommen. Unter diesen Bedingungen war die Ausleuchtung und langwellige Tilgung an einem CaBiS-Phosphor sehr stark zu beobachten, die Borsäurephosphore jedoch zeigten keine merkliche Beeinflussung.[2])

Das Fehlen der Ausleuchtung wird erklärbar durch die nur wenig verschiedene Dauer der Zentren (vgl. die Abklingung weiter unten) und wahrscheinlich auch durch den Mangel besonderer Temperaturerhöhung der Zentren, für welche schon infolge des Fehlens der Druckzerstörung keine Energie isolierenden Hohlräume angenommen werden mußten. Das hier beobachtete Fehlen der langwelligen Tilgung, welche nach Hrn. Lenard als Resonanzvorgang des polarisierten Paares aufzufassen ist, könnte vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Resonanz infolge der Größe dieser Moleküle bei noch längeren Wellen als von dem angewendeten Glasfilter durchgelassen werden, liegt.

Über die Zerstörung der Phosphore durch Licht. Im Laufe der Versuche, namentlich bei den Intensitätsmessungen, zeigte sich, daß die Intensität des Nachleuchtens bei sehr starker Bestrahlung merklich abnimmt unter gleichzeitiger Verfärbung der Phosphore[3]), die aber von der Natur der eingebetteten

---

1) Vgl. P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1917, 5. u. 7. Abh. 1918; 8. u. 11. Abh.

2) Es scheinen nur Andeutungen einer ganz schwachen Ausleuchtung vorhanden zu sein.

3) Über den Einfluß des Lichtes bei Zinksulfidphosphoren vgl. P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren, Sitzungsber. Heidelb.

organischen Substanz abhängt.[1]) Die zu den Versuchen hierüber meist benutzten, weil empfindlichsten, Phenanthrenphosphore zeigten eine grüne Verfärbung nach Bestrahlung. Durch Erwärmen bis fast zum Schmelzpunkt des Phosphors (etwa 150°) kann man die Färbung sofort zum Verschwinden bringen und die frühere Phosphoreszenzfähigkeit wieder herstellen. Es schien von Interesse, namentlich um die früher angeführten Intensitätsmessungen einwandfrei durchführen zu können, den Abfall der Intensität mit der Zeit der Bestrahlung festzustellen. Der Phosphor befand sich dabei im Phosphoroskop in einem mit einer Quarzplatte verschlossenen Aluminiumtroge in homogener, durch direktes Schmelzen im Trog erzeugten Schichte in etwa 1 cm Abstand von den Zinkfunken, deren Schlagweite 7 mm betrug, und die von einem Induktor von 12 Volt Primärspannung und 0,15 Ohm innerem Widerstand der Primärwicklung unter Parallelschaltung von zwei

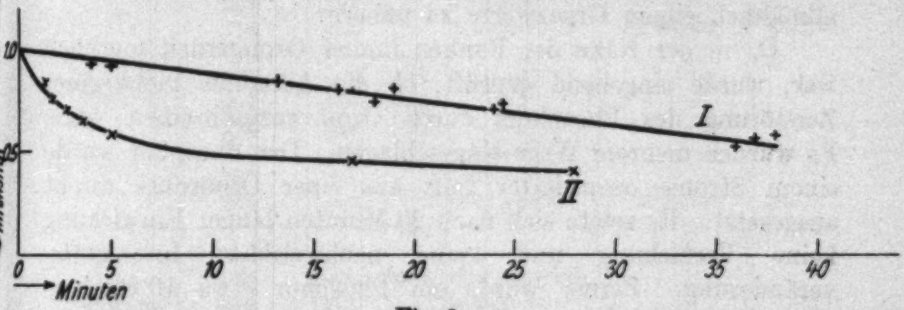


Fig. 2.

Leidener Flaschen gespeist wurden. Die Zahl der Schläge in der Sekunde betrug vier. Die Intensität des Nachleuchtens wurde, wie S. 615 angegeben, gemessen. Fig. 2 zeigt zwei auf diese Weise erhaltene Kurven der Intensitätsabnahme. Kurve 1 gilt für eine etwa 1 mm dicke, etwas trübe Schicht eines Phenanthrenphosphors und die Bande 546 $\mu\mu$ desselben. Eine zu verschiedener Zeit und an einem anderen Präparat gemessene Kurve für die violette Bande dieses Phosphors ergab innerhalb der Fehlergrenzen denselben Verlauf. Daß

Akad. 1912. A. 5. S. 19; W. Hausser, Dissert. Heidelb. 1913, S. 9; R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 195. 1921; P. Lenard, Ann. d. Phys. 68. 1922; bei Erdalkaliphosphoren ist die Erscheinung zweifelhaft. Vgl. W. Hausser, a. a. O. S. 8.

1) Vgl. Tab. 1, S. 631.

der Abfall der Kurve 1 nahezu geradlinig erfolgt, ist wohl dadurch zu erklären, daß diese dicken Schichten von dem Phosphoreszenz erregenden Lichte zunächst nicht voll durchstrahlt werden.[1]) Da nun durch die Bestrahlung die Absorption des Phosphors geändert wird, wie schon okular aus der Verfärbung bemerkbar ist und wie auch photographisch für die Absorptionsgebiete im Ultraviolett festgestellt wurde (die Phosphore werden in diesen Gebieten infolge der Lichtzerstörung relativ durchsichtiger[2]), steigt nach einiger Zeit für die tiefer gelegenen Zentren die Intensität des erregenden Lichtes, wodurch namentlich der erste Abfall der Intensität des Nachleuchtens verzögert wird. In Übereinstimmung hiermit zeigt Kurve II, welche an einer dünnen (etwa 0,1 mm) klar durchsichtigen Schichte in bloß etwa 4 mm Entfernung von der Funkenstrecke ohne Quarzfenster gemessen ist, einen anfangs deutlich steileren Abfall. Die Wirkung scheint sich allmählich einem Grenzwerte zu nähern.

Da in der Nähe der Funken immer Ozongeruch merklich war, wurde eingehend geprüft, ob die Abnahme nicht einer Zerstörung des Phosphors durch Ozon zuzuschreiben wäre. Es wurden mehrere Wege eingeschlagen. Der Phosphor wurde einem Strome ozonisierter Luft aus einer Ozonröhre direkt ausgesetzt. Es zeigte sich nach 20 Minuten langer Einwirkung keine Verfärbung und keine nachweisbare Intensitätsveränderung. Ferner wurde ein Phosphor etwa 10 cm von einer in einem Gehäuse brennenden Quarzlampe zur Hälfte bestrahlen gelassen, während die andere Hälfte durch ein etwa 4 cm von der Phosphoroberfläche entferntes Kartonblatt — so daß die ozonisierte Luft die ganze Phosphoroberfläche gleichmäßig bestreichen konnte — vor den direkten Strahlen geschützt war. Nach halbstündiger Belichtung zeigte sich die bestrahlte Fläche gegenüber der beschatteten merklich in der Intensität ihres Nachleuchtens herabgesetzt und war verfärbt. Ferner wurden Abnahmekurven nach Art der Fig. 2 mit Dunkelpausen (durch Abschirmen des Lichtes des Funkens) aufgenommen, wobei sich zeigte, daß während der Dunkelpause keine Abnahme stattfand. Vollkommen beweisend ist

1) Über die Grenzdicke bei pulverförmiger Verteilung vgl. S. 643.

2) Man kann dies als Abnahme der erregenden Absorption, also Zentrenzerstörung, deuten.

jedoch der Versuch, die spektrale Verteilung der Lichtzerstörung festzustellen, den Hr. Lenard ausgeführt hat. Durch Benutzung des zu solchen Zwecken von Hrn. Lenard besonders konstruierten, sehr lichtstarken Spektralapparats wurde ich in den Stand gesetzt, diese Versuche vorteilhaft fortzusetzen. Es wurde hierbei das Spektrum einer Quarzquecksilberamalgamlampe auf dem in einem Aluminiumschiffchen in durchsichtiger homogener Schichte ausgebreiteten Phosphor aufgefangen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Leuchtstoff	Erregend. Licht $\mu\mu$	Erregung	Zerstörung	Verfärbung	Wirkung
Phenanthren	435 u. 404	0	0		
	366	schwach	0		
	310	gut	sehr stark		
	265	gut	deutlich		
	254	gut	deutlich	gelbgrün	stark
Uranin	435	sehr stark	0		
	404	sehr stark	0		
	366	gut	0		
	310	gut	schwach		
	265	gut	sehr stark		
	254	gut	sehr stark	rotbraun	gut
Naphthalsäureanhydrid	435 u. 404	0	0		
	366	sehr stark	sehr schwach		
	310	gut	schwach		
	265	gut	deutlich		
	254	gut	deutlich	braun	gering
Terephthalsäure	435 u. 404	0	0		
	366	0	0		
	310	deutlich	deutlich		
	265	deutlich	stark		
	254	deutlich	stark	rotviolett	merklich

Man sieht, namentlich bei Uranin und Naphthalsäureanhydrid, daß die Zerstörung eine ganz andere spektrale Verteilung besitzt als die Erregungsverteilung (vgl. das folgende Kapitel). So liegt das Hauptmaximum der Erregung (= Stelle des hellsten Nachleuchtens) bei Uranin etwa bei 435 $\mu\mu$; an dieser Stelle ist jedoch gar keine Lichtzerstörung feststellbar.[1])

1) Mit der sehr weit im Ultraviolett liegenden Verteilung der Lichtzerstörung bei den Uraninphosphoren ist im Einklang, daß ein monate-

Diese Ergebnisse sind ein starker Gegenbeweis gegen die Anschauung, daß die Umsetzung der organischen Moleküle mit dem Nachleuchten in ursächlichem Zusammenhang stehe, eine Anschauung, die in letzter Zeit namentlich von Herrn J. Perrin[1]) vertreten wurde.

B. Erregungsverteilung.

Von besonderem Interesse war die Festlegung der Erregungsverteilungen, d. h. derjenigen Wellenlängenkomplexe, die vorzugsweise das Nachleuchten zu erregen imstande sind. Es ergab sich, daß die Erregungsverteilung für einen jeden Bandenkomplex, z. B. die vier Phenanthrenbanden oder für die gelbe und violette Bande des Uraninphosphors dieselbe ist. Dies wurde im Falle des Phenanthrens noch besonders geprüft, indem monochromatische Erregung mit Quecksilberlicht versucht wurde. Sowohl bei Erregung mit der Linie 365,4 als auch 313 und 253,6 $\mu\mu$ erschienen immer alle vier Banden gleichzeitig und soweit sich okular feststellen läßt, auch mit derselben relativen Helligkeit. Die sich hieraus ergebenden Schlüsse wurden bereits S. 624 gezogen. Die Erregungsverteilung der Momentanbanden weicht von der der Dauerbanden ab, wie ja auch erstere in bezug auf ihr Temperaturverhalten ganz andere Eigenschaften zeigen.

Die Methode der Untersuchung war die gleiche wie bereits an anderem Orte[2]) beschrieben.[3]) Die Phosphore waren meist in den Schiffchen selbst durch Schmelzen hergestellt. Die Ergebnisse im einzelnen waren folgende:

Phthalsäureanhydrid. Die Erregungsverteilung der beiden untersuchten Phthalsäuren zeigt nur wenig ausgeprägte Maxima.

---

lang in einem verschlossenen Quarzgefäß dem Sonnenlicht ausgesetzter Phosphor (laut freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Dr. E. Tiede) keine Veränderung nach der Belichtung zeigte.

1) J. Perrin, Ann. de phys. (9) **10**. S. 133. 1918; **11**. S. 5. 1919. Vgl. auch die Darstellung in P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin 1921, S. 157.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**. S. 200. 1921.

3) Es sei hier darauf hingewiesen, daß mit Rücksicht auf die große Rolle, die bei diesen Phosphoren der erregenden Intensität zukommt, die beobachteten Intensitätsverhältnisse der einzelnen *d*-Maxima jedenfalls von der Energieverteilung in der verwendeten Aluminiumwasserfunkenstrecke in gewissem Grade abhängig sein werden.

Der kontinuierliche Untergrund ist sehr stark ausgebildet. Die Erregung setzt bei 330 $\mu\mu$ ein und breitet sich ziemlich stark ohne merkliche Unterbrechung ins weitere Ultraviolett aus.[1]) Das hellste Nachleuchten liegt bei etwa 300 $\mu\mu$ und fällt allmählich bis gegen 250 $\mu\mu$ ab. Bei etwa 235 liegt ein zweites Gebiet stärkeren Nachleuchtens. Es scheint, als ob die breiten Erregungsmaxima noch weitere Struktur besäßen. Bei höherer Temperatur bis $+ 150^0$ bleibt die Erregungsverteilung dieselbe, die Stellen hellsten und längsten Nachleuchtens liegen bei 310 und 235. Bei $- 170^0$ zeigt sich kein Unterschied. Bei Betrachtung mittels eines Violettfilters (durchgelassenes Gebiet von 485 $\mu\mu$ an) und eines Gelbfilters (bis 520 $\mu\mu$) zeigte sich keine Verschiedenheit in der Intensitätsverteilung des Nachleuchtens. Außer diesem hellen Nachleuchten war ein gelbgrünes, sehr lichtschwaches, im Gebiet von 395—370, namentlich bei tieferer Temperatur, bemerkbar. Durch das Gelbfieber betrachtet zeigte sich jedoch seine Intensität vollkommen verschieden von der des gelbgrünen Teiles des oben beschriebenen Nachleuchtens, so daß wohl kein Zusammenhang zwischen beiden anzunehmen ist. Ein *m*-Leuchten war nicht bemerkbar.

Terephthalsäure. Die Erregungsverteilung ist ähnlich der des Phthalsäureanhydrids. Sie beginnt bei 330 $\mu\mu$ und erstreckt sich über das ganze weitere Ultraviolett. Es lassen sich zwei wenig ausgeprägte Helligkeitsgebiete unterscheiden von 320 bis 250 und bei etwa 220 $\mu\mu$. Andeutungen von Teilmaximis scheinen vorzuliegen. Im späteren Nachleuchten ist namentlich 283 sehr stark, außerdem 310; Violett- und Gelbfilter zeigten dieselbe Verteilung, das Maximum bei 283 ist durch das Violettfilter viel ausgeprägter zu sehen.[2]) Sowohl Temperaturerhöhung bis zum Verschwinden des Nachleuchtens als auch Untersuchung bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigten keine merkliche Veränderung.[3]) Auch hier zeigte sich namentlich bei tiefer Temperatur gelbgrünes, sehr schwaches Nach-

1) Die Grenze des erregenden Spektrums lag bei etwa 200 $\mu\mu$.

2) Dies dürfte jedoch wohl seinen Grund in den physiologischen Verhältnissen des Sehens bei so geringen Helligkeiten haben.

3) Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Untersuchung der Erregungsverteilungen bei tiefen Temperaturen das Nachleuchten heller war als bei Zimmertemperatur.

leuchten bei etwa 375. Merkliches *m*-Leuchten war nicht feststellbar.

Uranin. Die Erregungsverteilung des *d*-Prozesses besteht aus einem sehr hellen Maximum. $d_1 = 465—408$ $\mu\mu$ (Max. 438) mit weiterer, weniger intensiver Fortsetzung bis zur Grenze des Spektrums. Es lassen sich noch zwei etwa 40 $\mu\mu$ breite, wenig ausgeprägte Maxima $d_2 = 310$ $\mu\mu$ und $d_3 = 250$ $\mu\mu$ feststellen. Da die violette Bande abweichende Temperatureigenschaften besitzt, wurde hier besonders nach Verschiedenheiten in der Erregungsverteilung für die einzelnen Teilbanden gesucht, ohne daß sich jedoch eine Abweichung feststellen ließ. Das *d*-Leuchten verschwindet oberhalb 100°. Bei tiefen Temperaturen ist keine Abweichung in der Erregungsverteilung des nun rein gelben Nachleuchtens feststellbar.

Das sehr starke *m*-Leuchten dieser Phosphore, das im sichtbaren Gebiet einsetzt und sich über das ganze Spektrum erstreckt, zeigt keine besondere Differenzierung. Uranin ist der einzige Phosphor, dessen Erregungsverteilung im sichtbaren Gebiet liegt, und er ist dementsprechend auch der einzige gefärbte Phosphor. Doch dürfte hierbei auch die grüne Fluoreszenz mitwirkend sein.

Naphthalsäureanhydrid. Das Nachleuchten setzt mit einem hellen Maximum $d_1 = 385—345$ (Max. 365) $\mu\mu$ ein, und setzt sich weiter kontinuierlich nach den kürzeren Wellen fort. Bei 280 bis 250 (Max. 265) $\mu\mu$ ist ein weiteres Maximum ($= d_2$) namentlich bei tieferen Temperaturen feststellbar. Die Maxima sind kurz nach Erregung viel breiter, man sieht sie sich beim Abklingen besonders bei tiefen Temperaturen gegen das langwellige Ende zusammenziehen. Sehr auffallend ist der plötzliche Wechsel in der Farbe bei Aufhören der Belichtung, herrührend von dem sehr starken violetten *m*-Prozeß, der über das ganze Spektrum im Violett beginnend verteilt ist.

Phenanthren. Die Erregungsverteilung ist neben den bei etwa 360 $\mu\mu$ beginnenden kontinuierlichen Untergrund aus drei Maxima zusammengesetzt. Ein schwächeres d_1 bei 370 bis 320, ein starkes d_2 bei 300—255 und ein helles d_3 bei 240 bis 210. Das Nachleuchten von d_2 ist am stärksten. Im Gebiete von 390—360 war ein gelbliches, sehr schwaches Nachleuchten bemerkbar. Über monochromatische Erregung vgl. S. 682.

Zusammenfassung. Bei den Erdalkaliphosphoren hat es sich gezeigt, daß für jedes Metall charakteristische Erregungsstellen vorliegen, die sogar innerhalb verschiedenen Grundmaterials sich aufeinander reduzieren lassen.[1]) Vor allem aber ist für jede Zentrenart (z. B. α- oder β-Bande der Schwermetallphosphore) die Erregungsverteilung eine verschiedene, und es ergibt sich hieraus ein Mittel, die Verschiedenheit der zu den einzelnen Emissionsbanden gehörigen Zentren zu untersuchen. Auch bei den Borsäurephosphoren gibt es gewisse Wellenlängengebiete, welche hauptsächlich das Nachleuchten zu erregen imstande sind, und die für jeden organischen Stoff eine charakteristische und bestimmte Lage haben. Außerdem tritt jedoch bei diesen Phosphoren viel stärker als bei den Erdalkaliphosphoren eine dem Ultraviolettprozeß analoge, kontinuierliche Erregung auf, die sich von einer langwelligen Grenze an über das ganze kurzwellige Gebiet hin ausbreitet. Da die Nachleuchtdauer dieses Untergrundes bei der überhaupt kurzen Dauer der Banden sich nicht wesentlich von der der Dauermaxima unterscheidet, treten diese meist nicht sehr deutlich hervor.

Bezüglich des *m*-Prozesses ist bemerkenswert, daß keine „Phosphoreszenzbande" (im Sinne der Definition von S. 627) gleichzeitig im *d*-Leuchten und im *m*-Leuchten beobachtet wurde, wie dies bei den Metallphosphoren sich stets durch geeignete Präparation erreichen läßt. Es unterscheidet sich vielmehr das *m*-Leuchten in seiner Emission wesentlich vom *d*-Leuchten, weshalb man auch wohl geneigt sein wird (wie es S. 626, geschehen ist), für die beiden Prozesse verschiedene Emissionszentren im Molekül anzunehmen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen über die spektrale Lage der Erregungsverteilungen lassen sich noch keine allgemeineren Schlüsse über die Art der hier in Betracht kommenden aufspeichernden Zentren gewinnen, was um so mehr von Interesse wäre, als sich eine gewisse Gemeinsamkeit in den Emissionsspektren der einzelnen Borsäurephosphore nicht verkennen läßt, während die Erregungsverteilungen sehr verscheiden sind, so daß man auf eine größere Unabhängigkeit zwischen Aufspeicherungs- und Leuchtvorgang schließen könnte, als dies bei den Metallphosphoren der Fall ist.

1) Vgl. Anm. 1, S. 622.

C. Absorption.

Wie Hr. Lenard eingehend ausgeführt hat[1]), besteht zwischen der Erregungsverteilung und der erregenden Absorption der Phosphore ein Zusammenhang der Art, daß annähernd dort, wo die Stellen des hellsten Nachleuchtens liegen, auch Maxima der erregenden Absorption, die jedoch mit wachsender Erregung verschwinden, zu erwarten sind, wie sich auch experimentell vollkommen bestätigen ließ. Es schien nicht ohne Interesse, zu versuchen, bei den hier vorliegenden Phosphoren, welche sich leicht in vollkommen klaren und durchsichtigen Schichten herstellen lassen, direkt diese Absorption photographisch festzustellen und mit den Erregungsverteilungen zu vergleichen[2]), wobei es auch nicht ausgeschlossen schien, daß gewisse Feinstrukturen, wie sie bei der Emission aufgetreten waren, sich hier leichter offenbaren würden als dies bei den okularen Betrachtungen des Nachleuchtens im erregenden Spektrum möglich ist. Die nur kurze Dauer der hier vorliegenden Phosphore ist hierbei ein Vorteil, da ein Verschwinden der Absorption infolge voller Erregung durch das durchstrahlende Licht nicht zu befürchten ist.

Zu diesem Zwecke wurden die Phosphore in dünner, durchsichtiger Schichte direkt auf einer Quarzplatte hergestellt und dann durch geeignete Blenden geschützt vor dem Spalt des Quarzspektrographen aufgestellt. Zur Durchstrahlung diente eine Goerz-Ultraviolett-Lampe[3]), die mit 10—20 Proz. Überspannung betrieben wurde, wobei die Intensität der Lampenstrahlung selbst bei 250 $\mu\mu$ noch vollkommen genügend war. Es wurden bei einer mittleren

---

1) P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1914. A. 18.

2) Derartige Aufnahmen bei den Erdalkaliphosphoren hat Herr B. Walter, Phys. Ztschr. 18. S. 6. 1912, ausgeführt. Die Deutung solcher Aufnahmen ist bei den Erdalkaliphosphoren mit langdauerndem Leuchten nicht so einfach als im vorliegenden Falle, wo das Leuchten stets von kurzer Dauer ist. Denn im ersteren Falle verschwindet mit steigender Erregung die Absorption in den Dauerzentren und die weiterhin beobachtbare Absorption rührt hauptsächlich vom Momentan- und Ultraviolettprozeß her.

3) G. Gehlhoff, Ztschr. f. techn. Phys. 1. S. 225. 1920.

Schichtdicke von 0,1—0,2 mm und sehr engem Spalt mit Hauff-Ultrarapid-Platten Belichtungszeiten von 3 Sekunden bis 5 Minuten angewendet. Jede Aufnahme wurde so ausgeführt, daß zunächst das Vergleichsspektrum, dann das ungeschwächte kontinuierliche Spektrum der Ultraviolettlampe und schließlich die Absorptionsspektren, meist drei von jeder Schichte — wobei die Expositionszeiten meist im Verhältnis von 1 : 10 : 50 gesteigert wurden — untereinander aufgenommen wurden.

Im einzelnen ergab sich folgendes:

Terephthalsäure. In der hauptsächlich kontinuierlich ansteigenden Absorption lassen sich drei Stellen stärkeren Anstiegs erkennen. Die Absorption setzt bei 393 $\mu\mu$ schwach ein und wird bei 332 plötzlich sehr stark. Bei dünneren Schichten ist ein starkes Ansteigen der Absorption, bei 305 $\mu\mu$, zu finden, bei dünnsten Schichten tritt scharfe Absorption von 275 $\mu\mu$ an auf. Es sind also drei Absorptionsbanden anzunehmen, deren langwellige Grenzen durch die oben angegebenen Zahlen bestimmt sind. Die Grenze bei 332 $\mu\mu$ entspricht vollkommen dem Einsetzen der Erregungsverteilung.

Phthalsäureanhydris. Dieser Phosphor zeigt starkes Einsetzen der Absorption bei 345 und ein weiteres starkes Ansteigen der Absorption bei 310. Verglichen mit der Erregungsverteilung fällt die erste Absorptionskante annähernd mit dem Beginn der Erregungsverteilung zusammen, und die stärkere bei 310 einsetzende Absorption entspricht auch einer größeren Helligkeit des Nachleuchtens im Erregungsspektrum.

Uranin zeigt eine deutliche Absorptionsbande bei 450—430, dann weiteres allmähliches Ansteigen der Absorption, die bei 345 neuerdings stark zunimmt. Die Bande bei 450—430 stimmt in ihrem Maximum genau mit d_1 überein, ist aber schmäler. Das stärkere Einsetzen der Absorption bei 345 fällt mit dem Beginn des d_2-Maximums zusammen.[1])

Naphthalsäureanhydrid. Die Absorption beginnt schwach bei 417 und wird bei 380 sehr stark. Bei geeigneter Schichtdicke ist hier sehr deutlich eine Absorptionsbande 362—307 zu sehen. Diese scheint in zwei Teilbanden

1) Diese Absorptionsbande würde der von J. Stark u. R. Meyer (Phys. Ztschr. 8. S. 250. 1907) beobachteten Fluoreszenzbande bei 340 $\mu\mu$ entsprechen.

zerlegbar[1]), eine stärkere mit dem Maximum bei 345 und eine schwächere bei 331. Das Einsetzen der starken Absorption bei 380 bei dickeren Schichten stimmt überein mit dem Auftreten des d_1-Maximums. Die Lage der Absorptionsbande (auftretend bei dünneren Schichten) ist jedoch gegen das d_1-Maximum nach kürzeren Wellen verschoben und scheint der Absorption in den kürzeren Zentren zu entsprechen.[2])

Phenanthren. Diese Phosphore zeigen ein äußerst interessantes Spektrum, bestehend aus 13 schmalen Absorptionsbanden. Der Verlauf der Absorption im allgemeinen ist folgender: Von 380—300 reicht ein Gebiet schwächerer Absorption entsprechend dem nicht sehr hellen d_1-Maximum, bei 300 setzt dann ein Gebiet starker Absorption ein, entsprechend der kräftigen d_2-Erregungsstelle. Innerhalb dieser Gebiete treten die Banden auf, deren Breite etwa 6 $\mu\mu$ beträgt, und deren Mitten bei folgenden Wellenlängen liegen:
378—357—346—337—330—323—316—307—(300)—296—287—278—270.
Überraschend ist, daß die Reihe dieser Absorptionsbanden fast vollständig mit der Lage der Fluoreszenzbanden des Phenanthrens zusammenfällt, die von E. Dickson[3]) in alkoholischer Lösung beobachtet worden sind, wie Tab. 2 zeigt.[4])

Tabelle 2.

Wellenlängen in $\mu\mu$		Wellenlängen in $\mu\mu$	
Fluoreszenz in alkoholischer Lösung	Absorption als Borsäurephosphor	Fluoreszenz in alkoholischer Lösung	Absorption als Borsäurephosphor
—	270	343,9	346
—	278	349,4	
—	287	354,5	357
297,1	296	361,4	
299,5	(300)	373,3	378
306,5	307	379,7	
315,4	316	392,6	—
323,1	323	(399,2)*	—
330,2	330	(413,4)*	—
338,2	337	(422,9)*	—

* unsicher.

1) Ähnliches ist bei den Emissionsbanden des Naphthalsäureanhydrids bei tiefen Temperaturen der Fall.

2) Vgl. die Beobachtung S. 634.

3) E. Dickson, Ztschr. wiss. Photogr. 10. S. 191. 1912.

4) Es ist dies ebenfalls als ein Fingerzeig dafür anzusehen, daß eine größere Veränderung der organischen Moleküle (chemische Umsetzung mit der Borsäure bei der Bereitung) wohl nicht anzunehmen ist.

Die Tabelle zeigt die wietgehende Übereinstimmung.[1]) Die kurzwelligsten Banden kommen nur in der Absorption vor, wie es auch sonstiger Erfahrung entspricht. Die Bande bei 300 $\mu\mu$ wurde schon, ehe der Vergleich angestellt worden war, vermutet, da sie gerade an der Grenze der stark einsetzenden Absorption des d_2-Maximums liegt und scheint durch die Analogie nun gesichert.[2]) Ob ein Zusammenhang mit den Banden der Emission besteht, läßt sich nicht eindeutig feststellen, da die Bandenanordnung des Absorptionsspektrums nicht durch eine einfache Gesetzmäßigkeit darstellbar erscheint, doch kann man die Schwingungszahl der Emissionsbanden (und auch die der Dampffluoreszenz) ohne wesentlichen Widerspruch der Reihe einfügen, so daß die Auffassung des Absorptionsspektrums als weitere Fortsetzung des Emissionsspektrums wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit berechtigt ist.[3]) Da in der Erregungsverteilung nicht mit Sicherheit die diesen Absorptionsbanden entsprechenden Helligkeitsmaxima erkennbar waren, läßt sich wohl kein Schluß daraus auf die Beschaffenheit des Zentrenaufbaues (einschließlich der Aufspeicherungsstellen) ziehen.

Zusammenfassung. Wie die vorstehenden Ergebnisse zeigen, besteht also auch bei den Borsäurephosphoren ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Erregungsverteilung und der spektralen Verteilung der Absorption. Entsprechend dem starken Ultraviolettprozeß ist ein Ansteigen der Absorption nach kurzen Wellen vorhanden, dem sich dann die selektiven Absorptionsmaxima entsprechend den d-Maxima der Erregung überlagern. Ferner ließ sich im Falle des Phenanthrens ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenzspektrum und Absorptionsspektrum feststellen, woraus zu schließen ist, daß, wie auch die früheren

---

1) Hrn. Dicksons Zahlen beziehen sich auf die kurzwelligen Kanten der Banden. Es sind also die Banden der Absorption gegen die der Fluoreszenz etwas nach kürzeren Wellen verschoben.

2) Die langwelligsten Absorptionsbanden sind wohl als nicht genügend getrennt anzusehen.

3) Als Stütze dieser Anschauung kommt noch hinzu, daß es sich hierbei um Banden handelt, die nicht wesentlich durch das Lösungsmittel beeinflußt sind, wie die Angabe Hrn. Dicksons, a. a. O., beweist, daß die Lage der Banden in absolutem Äthyläther als Lösungsmittel nicht wesentlich anders ist.

Erfahrungen gezeigt haben (vgl. S. 622) die organischen Moleküle sich in den Borsäurephosphoren in nicht wesentlich verändertem Zustande befinden.

D. Untersuchung des An- und Abklingens.

Schon die okulare Betrachtung des Abklingens der Borsäurephosphore bei Zimmertemperatur zeigt einen viel rascheren Abfall der Intensität als bei den meisten Erdalkaliphosphoren und die Dauer des sichtbaren Nachleuchtens überschreitet bei den besten Phosphoren nicht wesentlich eine Minute. Da außerdem ein bei Zimmertemperatur abgeklungener Phosphor bei Erwärmung kein Aufleuchten mehr zeigt, so ist aus dem Vergleich mit den Erdalkaliphosphoren zu schließen, daß die Borsäurephosphore durch das Vorhandensein von ausschließlich sehr kurzen Zentren bei Zimmertemperatur charakterisiert sind.[1]) Die Möglichkeit der widerspruchsfreien Durchführung dieser Anschauung zeigt, daß es gestattet ist, die bei den Erdalkaliphosphoren diesbezüglich gewonnenen Vorstellungen auch auf die vorliegende Gruppe zu übertragen, und sie gibt andererseits eine Stütze für die Annahme, daß es sich hier prinzipiell um denselben Vorgang, nämlich Abtrennung der Elektronen durch das erregende Licht aus dem organischen Komplex, Aufspeicherung an der Umgebung und durch Wärmebewegung ausgelöste Rückkehr des Elektrons handelt.

Zur quantitativen Untersuchung wurde die von Herrn Lenard ausgearbeitete lichtelektrische Methode benutzt, indem die Lichtsummen[2]) der Phosphore unter den verschiedenen Bedingungen gemessen wurden.[3]) Zur Untersuchung dienten Terephthalsäurephosphore, die das längste und hellste Nachleuchten zeigten, und deren violette Teilbande für den Empfindlichkeitsbereich der verwendeten Kaliumzelle sehr günstig liegt. Um wirklich nur das Licht einer Bande wirksam zu haben,

---

1) Vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Über das Abklingen der Phosphoreszenz, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1912. A. 12. S. 31.

2) P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1912. A. 5.

3) Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle Hrn. E. Rupp für seine freundliche Mithilfe bei den Lichtsummenmessungen zu danken.

was zu einwandfreier Messung durchaus nötig ist[1]), diente ein Violett-Ultraviolett-Glas[2]) als Filter vor der lichtelektrischen Kammer. Die Einheitlichkeit der Teilbande wurde besonders durch photographische Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen geprüft. Die Messungen erfolgten so, daß die lichtelektrische Kammer von der bestimmten Zeit nach Schluß der Erregung noch eine Minute lang offen gehalten wurde, innerhalb welcher Zeit die Phosphore stets vollkommen ausgeklungen waren. Ein Erhitzen der Phosphore zur Austreibung etwa noch aufgespeicherter Erregung war, wie oben erwähnt, bei diesen Phosphoren nicht notwendig.

Zunächst wurde versucht, die volle Erregung[3]) der Phosphore zu erreichen, bzw. das Ansteigen der Lichtsumme mit Dauer und Intensität der Bestrahlung zu verfolgen. Die Erregung erfolgte durch eine Eisenbogenlampe, welche zwecks Variation der erregenden Intensität in verschiedenen Abständen vom Phosphor aufgestellt wurde. Zunächst zeigt sich, daß bei gegebener Intensität die Lichtsumme mit der Dauer der Erregung einem Grenzwert zustrebt, der selbst bei der geringsten hier verwendeten Intensität (Abstand der Eisenlampe = 46 cm) bereits in 10 Sekunden erreicht ist. Vgl. Tab. 3.

Tabelle 3.

Abstand der Lichtquelle cm	Relative erregende Intensität	Dauer der Erregung Sekunden 5	10	60	Bemerkung
		Lichtsummen in Skalenteilen			Gemessen nach Schluß der Erregung
46	1	115	131	127	von 3 Sek. an
32,6	2		35	33	von 10 Sek. an

Es wurden daher im folgenden stets 60 Sekunden zur Erregung benutzt. Der Einfluß der Intensität auf die Lichtsumme ist aus Tab. 4 und Fig. 3 ersichtlich.

1) Vgl. P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O. S. 24.

2) Desgl. S. 25.

3) P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1912. A. 5.

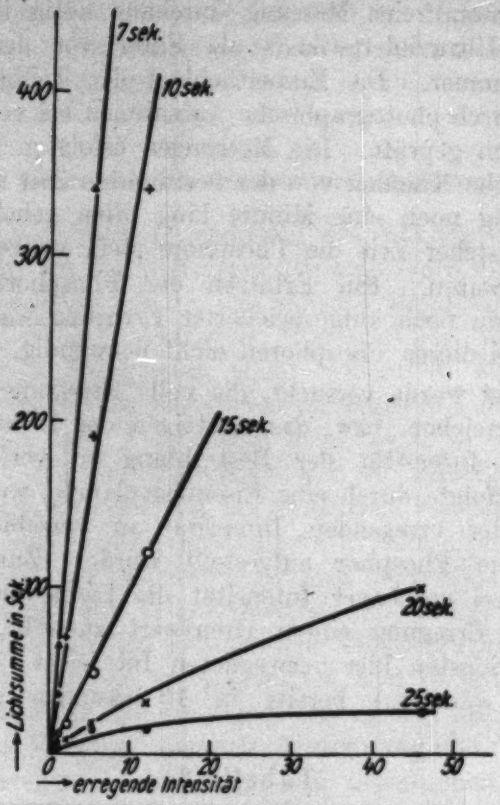


Fig. 3.

Tabelle 4.

Abstand der Lichtquelle cm	Relative erregende Intensität	Meßbeginn nach Schluß d. Erreg. in Sekunden				
		7	10	15	20	25
		Lichtsummen in Skalenteilen				
33	1	64	35	11	5,3	
23	2	—	70	17	7,5	
14	5,3	340	190	49	17	11,5
9,4	12	770	340	120	30	15
4,8	46				99	26

Diese Ergebnisse stützen die bereits oben erwähnte Anschauung, daß es sich um das Vorhandensein von nur sehr kurzen Zentren handelt, und sind ganz in Übereinstimmung

mit der bei den Erdalkaliphosphoren gefundenen Tatsache, daß Zentren kurzer Dauer nicht leicht voll erregbar sind. Nur die Zentren von längster Dauer (mehr als 25 Sekunden nach Schluß der Erregung noch merklich abklingend) werden bei der größten Intensität (Entfernung = 4,8 cm) nahe voll erregt. Zu den folgenden Versuchen wurde daher eine Quecksilberlampe benutzt, deren Licht bei maximaler Belastung durch eine Quarzlinse auf den Phosphor geworfen wurde, und es wurden für diejenigen Messungen, bei denen es auf volle Lichtsumme ankam, nur die längsten Zentren gemessen.

Da wenigstens eine angenäherte Kenntnis der wirksamen Schichtdicken wünschenswert erschien, wurden Lichtsummenmessungen an gepulvertem Material und in derselben Weise wie bei den Erdalkaliphosphoren hergestellten Schichten ausgeführt.[1]) Es ergab sich, daß bis zu einer Dicke von etwa 0,01 mm die Erregung proportional der Schichtdicke ansteigt, und daß oberhalb einer Schichtdicke von 0,04 mm keine weitere Zunahme der Lichtsumme bei den verwendeten Intensitäten mehr erfolgt. Es ergaben sich also Zahlen von derselben Größenordnung wie sie für die Erdalkaliphosphore von Hrn. Lenard bestimmt worden sind.[2])

Von Interesse schien die Verfolgung des Abklingens, da sich aus der Form des Abklingungsgesetzes Schlüsse auf den Mechanismus des Nachleuchtens ziehen lassen. Wie nämlich Hr. Lenard[3]) gezeigt hat, folgt aus der Verfolgung der Zentrenvorstellung für die Lichtsumme die Formel

$$L = i \int_{t}^{\infty} z\,(\delta)\, d\delta \cdot e^{-t/\delta},$$

d. h. eine jede Zentrensorte von bestimmter Dauer klingt nach einer e-Funktion ab und die Lichtsumme in einem gegebenen Augenblick ergibt sich als Summe der einzelnen, von den verschiedenen Zentrensorten noch vorhandenen Beträge.

Die Abklingung wurde an etwa 0,1 mm dicken, also oberhalb der Grenzdicke gelegenen Schichten gemessen. Wie

1) Messungen an durchsichtigen Schichten hatten keine gleichmäßigen Resultate ergeben.

2) P. Lenard, Über Lichtsummen, a. a. O. S. 32.

3) P. Lenard, Über das Abklingen: Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1912. A. 12. S. 51.

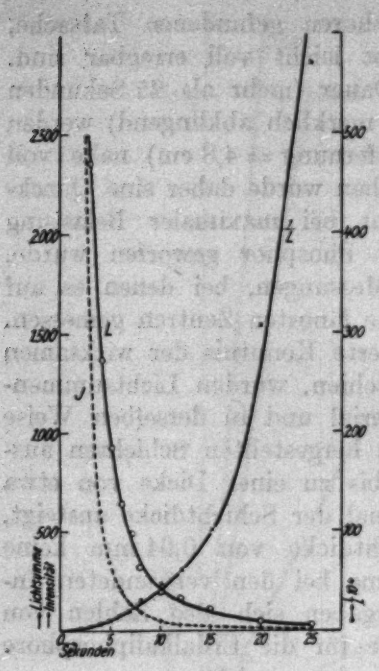


Fig. 4.

oben gezeigt, war die Erregung stets von genügender Dauer. Die Intensität reichte jedoch nicht zur vollen Erregung der kürzeren Zentren aus, so daß die Abklingungskurve im Anfang zu flach verläuft[1]), auch sind die Zentren in den tieferen Schichten weniger erregt. Dies berührt die Schlüsse, die wir weiter unten daraus ziehen werden, nicht; letztere würden vielmehr bei voller Erregung auch der kürzesten Zentren nur noch verstärkt werden; es wird bloß die Zahl der kurzen Zentren als zu klein gefunden. Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate, deren graphische Darstellung Fig. 4 zeigt.

Tabelle 5.

Zeit nach Schluß der Erregung t	Beobachtete Lichtsumme L	$\frac{1}{L}$	$I = -\frac{dL}{dt}$ (berechnet)
2 Sek.	3700 Skalenteile	0,000270	5288
3	2360	0,000422	1570
4	1370	0,000726	600
5	930	0,00104	346
6	640	0,00156	206
7	482	0,00208	133
8	321	0,00312	92
10	210	0,00476	49
12	161	0,00620	27,8
15	97	0,0102	16,0
20	32	0,0308	7,0
25	17,6	0,0569	3,2

1) a. gl. O. S. 45.

Man sieht zunächst, daß im Gegensatz zu denjenigen Erdalkaliphosphoren, deren Dauerbande bei Zimmertemperatur liegen, der Hauptteil der Lichtsumme bereits in den ersten Sekunden verausgabt wird. Um ein annäherndes Bild von der Zentrenverteilung zu bekommen, wurde die Abklingungskurve und daraus die Zentrenvertielung berechnet.[1]) Die Abklingung läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:[2])

$$L = 398{,}6\, e^{-t/8\,\mathrm{sec}} + 727{,}1\, e^{-t/5\,\mathrm{sec}} + 6682\, e^{-t/1{,}8\,\mathrm{sec}} + 65240\, e^{-t/0{,}6\,\mathrm{sec}}$$

Man sieht hieraus zunächst, daß die Abklingungskurve nicht durch eine einzige e-Funktion darstellbar ist[3]), daß es sich also um Zentren verschiedener Dauer handelt, diese also nicht einheitlich sind, wie es der Fall sein müßte, wenn für den Abklingungsvorgang die organischen Moleküle allein maßgebend wären. Tab. 6 zeigt, daß die Zentren kürzerer Dauer sehr in der Überzahl sind.[4]) Zentren von größerer mittlerer Dauer als 8 Sekunden sind überhaupt nicht in merklichen Mengen vorhanden.

Tabelle 6.

δ Sek.	Mittel der δ = Grenz. d. Dauer einer Gruppe	$d\,\delta$ = Bereich der Dauer einer Gruppe	$z\,(\delta)\,d\,\delta$	Relative Zahl der Zentren von der Dauer $\delta \pm \frac{1}{2}$ Sek.
	0,3 Sek.			
0,6		0,9 Sek.	65240	72500
	1,2			
1,8		2,2	6682	3037
	3,4			
5		3,1	727	234
	6,5			
8			399	

Die Intensität läßt sich aus der Abklingung als dL/dt berechnen. Man sieht sowohl in der Tabelle als auch in der Figur den raschen Abfall des Nachleuchtens, der größer ist

1) Vgl. über solche Berechnungen an Erdalkaliphosphoren eine demnächst erscheinende Arbeit von Hrn. H. Kuppenheim.

2) Die Gleichung gilt von 2 Sek. nach Schluß der Erregung an für kürzere Zeiten erlaubt sie keine Schlüsse.

3) Daß die Zentren kürzerer Dauer nicht voll erregt sind, hat auf diesen Schluß keinen Einfluß.

4) Dabei ist deren Zahl relativ noch zu klein gefunden, aus den oben angegebenen Gründen.

als der bei CaBi 1-norm. bei Zimmertemperatur, sich aber durchaus in der Größenordnung damit vergleichen läßt, da bei CaBi die großen Zentren zum sichtbaren Nachleuchten nicht viel beitragen. Der Verlauf der L-Kurve ist jedoch vollkommen verschieden.

Von besonderem Interesse ist der Verlauf der $1/L$-Kurve, da nach der früher oft angenommenen Theorie einer bimolekularen Reaktion, also eines chemischen Prozesses als Ursache des Nachleuchtens ein geradliniger Verlauf dieser Kurve zu erwarten wäre. Es hat sich dies hier jedoch ebensowenig bestätigt, wie bei den Erdalkaliphosphoren[1]), vielmehr stimmt der Verlauf der Kurve genau mit dem überein, was nach der Zentrenanschauung zu erwarten ist. Die Kurve verläuft nämlich nach unten konvex, wie dies schon Herr Lenard für den Schlußverlauf des Abklingens vorausgesagt hat, der sich bei diesen sehr kurzen Zentren auch tatsächlich erreichen ließ.[2]) Es scheint dies eine wesentliche Stütze für die Anschauung zu sein, daß es sich hier um wesentlich denselben Vorgang handelt wie bei den Erdalkaliphosphoren und nicht um einen chemischen Prozeß, wie manchmal bei der Betrachtung der Lumineszenzerscheinungen organischer Stoffe angenommen wird.[3])

Ergebnisse.

1. Es wird eine eingehende Untersuchung der Emissionsverhältnisse von fünf Borsäurephosphoren vorgenommen, wobei sich die Spektra einzelner Phosphore als aus schmalen Banden bestehend erweisen. Es wird das Funktionieren dieser Banden in verschiedener Abhängigkeit betrachtet, und der Begriff

---

1) P. Lenard u. W. Hausser, Über das Abklingen, a. a. O. S. 5.
2) P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O. S. 50.
3) Die bei der Lichtzerstörung (S. 628) beobachteten Umwandlungen sind wohl als bei der Instabilität dieser komplizierten Moleküle nicht weiter verwunderliche Nebenprozesse anzusehen, bei denen übrigens die durch die Phosphoreszenzerregung hervorgerufene Lockerung eine gewisse auslösende Rolle spielen mag. Man wird jedoch nach den obigen Erfahrungen diesen Umwandlungen kaum einen Einfluß auf den Mechanismus des Leuchtvorganges einräumen können.

der Phosphoreszenzbande von den Metallphosphoren auf die hier vorliegenden Bandenkomplexe übertragen. Es zeigt sich, daß dabei die Einführung des Begriffes der „Teilbande" für die einzelnen Banden der Phosphoreszenzspektren erforderlich ist. Eine Gesamtheit von Teilbanden fügt sich dann unter den bereits feststehenden Begriff der Phosphoreszenzbande. Es ergeben sich Einblicke in den Zusammenhang der einzelnen Teilbanden.

2. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Kraftfelder der Emissionszentren fast ausschließlich im Inneren der organischen Moleküle verlaufen.

3. Es wird die Zerstörung der Borsäurephosphore durch Licht untersucht und festgestellt, daß kein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Leuchten und der Zersetzung der organischen Moleküle besteht.

4. Es wird die Erregungsverteilung der einzelnen Phosphore untersucht, und die Gleichheit derselben für die einzelnen Teilbanden festgestellt. Hierbei ergibt sich wie bei den Erdalkaliphosphoren das Vorhandensein von drei Prozessen, des Dauer-, Ultraviolett- und Momentanprozesses.

5. Es wird die Absorption der einzelnen Phosphore untersucht, wobei sich im wesentlichen Übereinstimmung der Absorption mit der Erregungsverteilung ergibt. Bei den Phenanthrenphosphoren wird außerdem das Vorhandensein einer größeren Anzahl von schmalen Absorptionsbanden festgestellt, deren Zusammenhang mit den Fluoreszenzbanden in Lösung aufgedeckt wird.

6. Es wird das Anklingen und Abklingen des Terephthalsäurephosphors untersucht und das Vorhandensein von ausschließlich sehr kurzen Zentren, die jedoch nicht von einheitlicher Dauer sind, festgestellt.

7. Es wird aus dem Verlauf der $1/L$-Kurve die Unmöglichkeit einer bimolekularen Reaktion als Ursache des Nachleuchtens erwiesen und die Gleichartigkeit des Vorganges mit den Erscheinungen bei den Erdalkaliphosphoren — und damit der lichtelektrische Prozeß als Grundlage der Erscheinung — festgestellt.

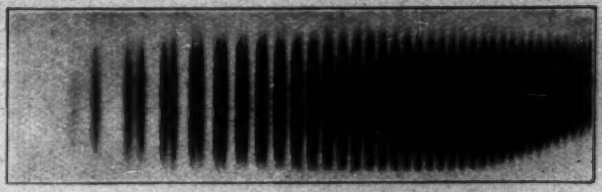
Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat P. Lenard für das stete Interesse, welches er dem Fortschreiten der Arbeit widmete, und seine mannigfache Unterstützung, sowie Herrn Privatdozent Dr. E. Tiede (Berlin) für die Freundlichkeit, mit der er die vorbereiteten Rohstoffe zur Herstellung der Phosphore zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Heidelberg, Radiologisches Institut, März 1922.

(Eingegangen 24. April 1922.)

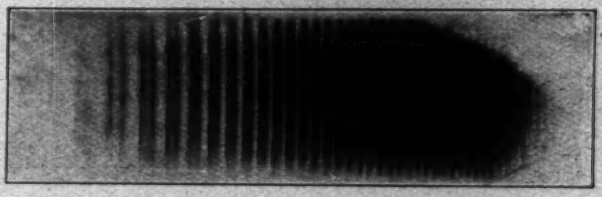
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 2.



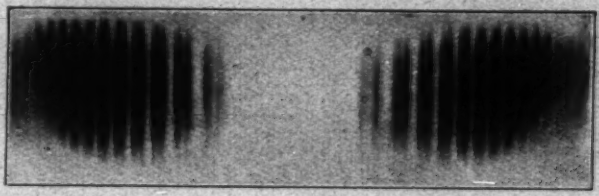
H_α

Fig. 3.



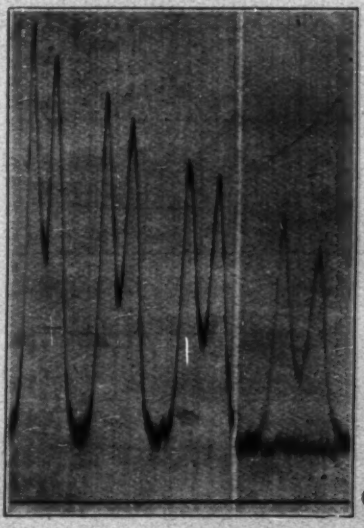
H_β

Fig. 4.



H_γ

Fig. 5.



H_α